

SÉRIE A, N° 4544
N° D'ORDRE : 5391

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude ALAMICHEL

Ancien élève de l'École Polytechnique

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la dispersion
dans la bande fondamentale de vibration-rotation
de l'oxyde nitrique gazeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Quelques aspects de l'adsorption physique

Soutenues le 22 OCT 1965 devant la Commission d'examen

Mlle CAUCHOIS Y. Président

MM. LENNUIER

BARCHEWITZ

LEGAY

} Examinateurs

SÉRIE A, N° 4544

N° D'ORDRE : 5391

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude ALAMICHEL

Ancien élève de l'École Polytechnique

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la dispersion
dans la bande fondamentale de vibration-rotation
de l'oxyde nitrique gazeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
Quelques aspects de l'adsorption physique

Soutenues le devant la Commission d'examen

Mlle CAUCHOIS Y. Président

MM. LENNUIER

BARCHEWITZ

LEGAY

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

MM	BRELOT	I Analyse supérieure	Mile	QUINTIN	T Electrochimie
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée		MONOD	T Chimie du métallisme
	GRANGE	T Evolution des êtres organisés		BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	PREVOST	T Chimie Organique		DE ROSSEL	T Analyse numérique
	WYART	T Minéralo & Cristal		CHALATOT	T Chimie analytique
	TEISSIER	T Zoologie		LEMESE	T Ecologie végétale (Orsay)
	MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)		GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité		CHATELLET	T Chimie PCB
	MONNIER	T Physiologie générale		JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	PIVETEAU	T Paléontologie		MATTELLER	T Physique SPN
	ROCARD	T Physique ENS		HENCKHARD	T Zoologie (Orsay)
	CARTAN	T Mathématiques ENS		HEUTEN	T Electronique (Orsay)
	LAFFITE N.	T Chimie générale		BOUSSIERES	T Radiologie
	COLOMB	T Chimie du globe	M.	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
Mile	COUSU	T Biologie animale SPN		ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	CHRISTEN	T Chimie minérale		FRANC	T Biologie animale PCB
	BOQUET	T Zoologie		SCHNELL	T Botanique tropicale
	KASTLER	T Physique ENS		STYKOWSKI	T Physiologie végétale
	EPHUSSE	T Génétique		ACHER	T Chimie biologique
	HIVIERE	T Géologie SPN & Sédiment (Orsay)		BAUDOUIN	T Biologie animale PCB
	GAUTHIERE	T Biologie végétale		REAUMONT	T Biologie animale SPN
	LUCAS R.	T Recherches Physiques		BLAMONT	T Géophysique ionosphère
	TORMAS A.	T Biologie cellulaire		BOUREAU	T Botanique
	ARNULF	T Optique appliquée		CURIE D.	T Physique MCP
	MORAND	T Physique enregistrement		DURAND DELGA	T Géologie
	SOLEILLET	T Physique PCB		PERON	T Chimie organique (Orsay)
	FOURIER	T Mécanique exp. des fluides		HELLER	T Physiologie végétale
	DRACH	T Zoologie		TORTRAT	T Calcul des probabilités
	QUENEY	T Méteo & Dynamique atmos.		CAILLEUX	T Géologie SPN
	GALLIEN	T Embryologie		MAGNAN	T Physique électricité
	EICHORN	T Botanique		DAGDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie
	DE CIGNAC	T Biologie végétale SPN		Mile FOURCHOY	T Thior. & à la Phys. Nucléaire
Mile	CAUCHOIS	T Chimie physique		Mme CHOQUET BRUNAT	T Biologie végétale SPN
	THELLIER	T Chimie du globe		Mile VEIL	T Mécanique analytique et méca. céleste
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay		LWOFF	T Physiologie générale
	GRIVET	T Radiocativité Orsay		SIESTRUNK	T Microbiologie
	PONCIN	T Mécanique générale		LACOMBE	T Méca. phys. & expérimentale
	DU BREIL	T Arith. & Théorie des nombres		BROCHARD	T Métaillurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	QUELET	T Chimie organique		CADANES	T Physique PCB (Orsay)
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée		LESIEUR	T Mécanique générale
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire		MAZET	T Math. I (Orsay)
	CUVILLIER	T Microbiologie		CADIE	T Méca. générale (Orsay)
	JUNG	T Géologie		COMOLET	T Géochimie physique et géo. dynamique
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.		CORABOEUF	T Méca. des fluides
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.		DELLOU	T Physiologie animale (Orsay)
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)		GORENLOT	T Géologie de l'atmosphère
	VASSY	T Physique de l'atmosphère		HOULLON	T Botanique II (Orsay)
	DESTOUCHES	T Théorie physique		JULLIEN	T Biologie animale PCB
	AMEL	T Chimie générale		MALGRANGE	T Chimie SPN (Orsay)
	HOCART	T Minéralo & Cristal		OLIVIER	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	MATHIEU J. P.	T Physique optique		NOZEMAN	T Antropologie
	COUTEAUX	T Cytologie		BLANC-LAPIERRE	T Biologie II (Orsay)
	MAY	T Zoologie		CHEVAIGON	T Physique ENS (Orsay)
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie		KASANE	T Botanique (Orsay)
	FELDMANN	T Biologie végétale maxen		SAMUEL	T Mathématiques (Orsay)
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)		KOURGANOFF	T Mathématiques ENS féminines
	JOST	T Physiologie comparée		THIAY	T Astronomie (Orsay)
	PORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.		ABELES	T Méca. céleste
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & intégral		AMAT	T Physique SPN
	CHOUARD	T Physiologie végétale		AUDON	T Physique PCB
	MALAYARD	T Aviation (Tech. Aér.)	Mme	BENOT-GUETAL	T Géologie
	MORMANT	T Chimie organique		BOUGIS	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BENARD	T Chimie minérale		BRUAT	T Biologie marine Villefranche/mer
	BUVAT	T Botanique ENS		BRUN	T Math. MPC
	DUGUE	T Statistique mathématiques		CHABALL	T Géologie historique (Orsay)
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie		DEBEVELS	T Physique MCP (Orsay)
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.		D'ESPAGNAT	T Math. prop.
	MARCHAL	T Optique libér. & appl.		FURON	T Physique théorique (Orsay)
	KIRRMANN	T Théories chimiques		GANS	T Géologie SPN
	CHADEFAUD	T Botanique	Mme	GENEVES	T Génétique
Mile	LE BRETON	T Application de la nutrition		GUILBERT	T Biologie végétale PCB
	DEVILLERS	T Application de l'analyse à la géométrie		HUPE	T Physique CUS Orléans
	ERESMANN	T Anatomie & Histo. compar.		HOLLAND	T Pétrographie
	FRANCON	T Topologie algébrique		LIONS	T Biologie générale
	GLANGEAUD	T Physique SPN		MAITTE	T Analyse numérique
	GODEMENT	T Géographie phys. & géol.		MEYER	T Chimie PCB
	PIST	T Mathématiques MCP		PANGEL	T Physique propédeutique
	ROCH	T Technique math. de la phys.		RAVIER	T Biologie générale
	SCHATZMANN	T Géologie		ROSEAU	T Pétrographie
	TERMIER	T Astrologie		ROUBINE	T Méca. théorique des fluides
	ZAMANSKY	T Géologie générale		SILBER	T Electronique
	LENNIER	T Mathématiques générales		UEBERSFELD	T Chimie PCB
	RIZET	T Physique MCP		YVON	T Théories physiques
Mme	ROUTIER	T Génétique Orsay		NERVE	T Mathématiques
	TORNELAT	T Géologie appliquée		NEKON	T Math. MPC (Orsay)
	DOMIER	T Physique théorique	Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	SOUCIAY	T Mathématiques MPC		BALKANSKY	T Physique MPC
	ABRIAN	T Chimie générale		LE COBRE	T Electrique
	BRUSSET	T Electrotechnique générale		OURDIN	T Physique théorique (Orsay)
Mme	LEVY M.	T Chimie aynamique		LEHMAN	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	CHAD	T Chimie biologique		NATAP	T Phys. Exp. des hautes énergies
Mme	HUREL P.	T Biologie végétale PCB		EXCHALER	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	PANNETIER R.	T Mécanique des fluides I		BARRAUD	T Biologie animale PCB
	BRUN	T Mécanique des fluides II		LIORET	T Physiologie cellulaire
Mme	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)		DARS	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	DBUREL	T Mathématiques (Agrég.)		CAMEFORT	T Géologie structurale et Géologie appliquée
	LELONG	T Mathématiques II ENS		VICHINEWSKY	T Botanique (agrégation)
	BELLAR	T Géologie SPN		BLAQUIERE	T Mécanique industrielle
	COTTE	T Physique électricité		ARNOUS	T Electronique (Orsay)
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique		TATTOUET	T Physique théorique
	LAMOTTE	T Chimie ENS		MALLAVIN	T Chimie (CSU Orléans)
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay		GAUDEMAR	T Mathématiques prop. (Orsay)
	OLMER	T Energétique générale		PEREZ Y. MORBA	T Chimie prop.
	ROUALT	T Electricité (Orsay)		DAVID	T Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée		BRUSSE	T Chimie (agrégation Orsay)
	BARCHWITZ	T Chimie physique		ROSCHE	T Mécanique théorique
	BROSSEL	T Physique atomique		GUY	T Astronomie
	BUSER	T Physiologie comparée		LAZARD	T Physique expérimentale
	CAMUS	T Physiologie végétale		MOREL P.	T Math. MPC
	CASTANG	T Physique II Thermo. (Orsay)		ASSAC	T Physique MPC
	CURIEN	T Minéralo & cristal		LEFEVRE	T Programmation
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)		CHAPVILLE	T Chimie MPC
Mme	CHARNIAUX	T Evolution des êtres organisés		BENOIT	T Biochimie
	COTTON	T Zoologie		RIO	T Chimie CPEN
	PONSOMPT	T Chimie quantique		JAUZEN	T Chimie CPEN
	PULLMANN	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)		PREVOST G.	T Chimie ENS
	THILLAC	T Biol. Physico-chim. (Orsay)		FAVARD P.	T Chimie ENS
	TORNELAT	T Economie		VILKAS	T Chimie CPEN
	VILLE	T Chimie PCB	Mile	PICIN	T Chimie CPEN
	VILLUMART	T Chimie (Orsay)		LEQUEUX	T Astronomie
	PIELMANN	T Recherches physiques		COHEN TANNODJ	T Physique MPC
	GUINCHOT	T Biologie végétale SPN (Orsay)		FAVERIN	T Physique CPEN
	ROLLET	T Chimie minérale	Mme	ROZEN	T Physique CPEN
Mile	JORSEN	T Chimie SPN		DURAND M.	T Biologie
	CHEVALLEY	T Géométrie algèbre et théorie des groupes		PASCAUD	T Physique
	ANNULOT	T Electronique Orsay	Mme	PETIT	T Chimie CPEN
	CHAPPELLE	T Physique I (Orsay)		ROUSSE	T Géologie (Orsay)
	DELANDE	T Mathématiques I (Orsay)		CACNAC	T Physique (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)		LEBERRE	T Microbiologie (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides		SCHNEFFER	T Physique des solides (Orsay)
	LUCAS	T Géologie		de GENNES	T Physique nucléaire exp. (Orsay)
	ALLAUD	T Chimie physique		HUG	T Chimie biologique (Orsay)
	HERTHLOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)		CLAUSER	T Physique animale (Orsay)
	RICARD	T Méteo. & physique de l'atmosphère		CHVALIER	T Physique atomique (Orsay)
Mme	ALIRE PESSARD	T Physique des solides (Orsay)		ANCOVIC	T Physique nucléaire (Orsay)
	FRIEDEL	T Etudes des molécules complexes		PALK VABANT	T Chimie prop. (Orsay)
	JULIA M.	T Biologie animale SPN (Orsay)		PETIZON	T Chimie prop. (Orsay)
	LENDER	T Physico chimie des radioliments		CEKF	T Electrométrie (Orsay)
	MAGAT				

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur le Professeur Lucas, membre de l'Institut, mon parrain de thèse au C. N. R. S., qui a toujours suivi mon travail. Je tiens à exprimer mes respectueux remerciements à Mademoiselle le Professeur Cauchois qui a facilité mon travail et m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je remercie Monsieur le Professeur Lennuier de s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury. Je ne voudrais pas oublier Monsieur l'Ingénieur général Chedin, Directeur de l'I. R. Ch. A., qui m'a encouragé à faire un travail de recherche et m'a fait connaître le Professeur Barchewitz ; je le prie de croire à mes sentiments de réelle gratitude.

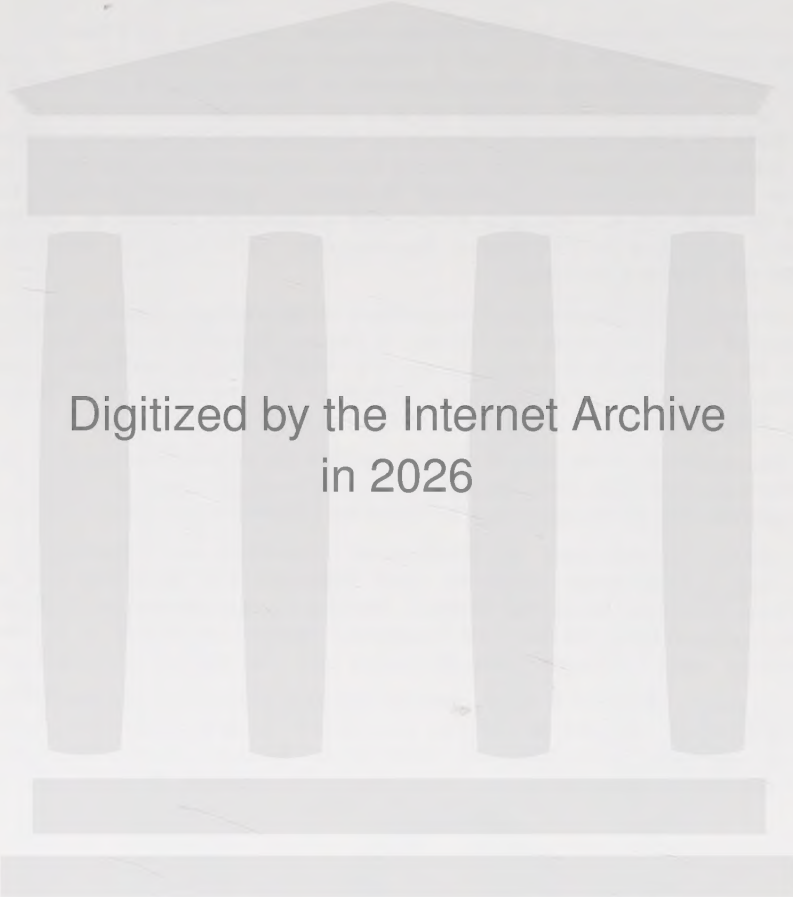
Ce travail a été effectué au Laboratoire d'infrarouge, Chimie Physique, de la Faculté des Sciences de Paris, à Orsay, sous la haute direction de Monsieur le Professeur Barchewitz qui n'a cessé de me prodiguer conseils et marques d'intérêt ; je tiens à lui exprimer ici ma très vive gratitude pour son enseignement et pour toute l'aide qu'il m'a fournie.

Je dois beaucoup à Monsieur Legay, Maître de recherches au C. N. R. S., pour l'attention généreuse avec laquelle il a bien voulu diriger ce travail, pour son aide quotidienne et efficace et pour toute la sympathie qu'il m'a manifestée.

Je remercie Monsieur le Professeur Benedict, de l'Université John Hopkins, qui a bien voulu m'écrire pour répondre aux questions que je lui avais posées, ainsi que Monsieur Bratoz, Maître de recherches au C. N. R. S., et Mademoiselle Heno, Docteur es Sciences, Maître-assistante à la Faculté des Sciences, pour les entretiens fructueux que j'ai eus avec chacun d'eux.

Je remercie Madame Baudet, Maître assistante à la Faculté des Sciences, et Madame Zeyons, auprès desquelles j'ai étudié la programmation Fortran. Enfin, je ne voudrais pas oublier de remercier tous mes camarades du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour leur aide amicale de tous les jours.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

On sait que, selon la théorie électromagnétique, l'indice de réfraction $n(\sigma)$ d'un gaz à la pression p et à la température T est une fonction du nombre d'onde σ donnée par la relation de Lorentz :

$$n(\sigma) - 1 = \sum_j \frac{S_j}{4\pi^2 \sigma_j} \frac{\sigma_j - \sigma}{(\sigma_j - \sigma)^2 + \gamma_j^2/4} \quad [0, 1]$$

où la sommation est étendue à toutes les raies j du spectre moléculaire de nombre d'onde σ_j et de largeur à mi-hauteur γ_j ; le paramètre S_j (intensité intégrée de la raie) dépend de p et de T ; on considère qu'il est proportionnel à la pression tant que celle-ci est faible. En théorie quantique l'indice est donné par la formule de Kramers :

$$n(\sigma) - 1 = \frac{4\pi N}{3hc \sum_{n_0} g_{n_0} \exp \left(-\frac{E_{n_0}}{KT} \right)} \sum_{n, n_0} \frac{\sigma_{n_0 n} |\vec{\mu}_{n_0 n}|^2 (\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2) g_{n_0} \exp \left(-\frac{E_{n_0}}{KT} \right)}{(\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2) + \gamma_{n_0 n}^2 \sigma^2} \quad [0, 2]$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, N le nombre de molécules par unité de volume, K la constante de Boltzmann, T la température absolue, g_{n_0} le degré de dégénérescence du niveau d'énergie E_{n_0} et $\gamma_{n_0 n}$ la largeur de la raie de nombre d'onde $\sigma_{n_0 n}$ - $\vec{\mu}_{n_0 n}$ est le moment dipolaire de transition. Moyennant l'approximation qui consiste à remplacer $\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2 = (\sigma_{n_0 n} + \sigma)(\sigma_{n_0 n} - \sigma)$ par $2\sigma(\sigma_{n_0 n} - \sigma)$ ou $2\sigma_{n_0 n}(\sigma_{n_0 n} - \sigma)$ la formule de Kramers est identique* à celle de Lorentz si l'on pose :

$$S_{n_0 n} = \frac{8\pi^3 \sigma_{n_0 n} N |\vec{\mu}_{n_0 n}|^2 g_{n_0}}{3hc \sum_{n_0} g_{n_0} \exp \left(-\frac{E_{n_0}}{KT} \right)} \exp \left(-\frac{E_{n_0}}{KT} \right)$$

Il apparaît toutefois des termes supplémentaires correspondant à l'émission (lorsque l'énergie du niveau final E_n est inférieure à celle du niveau initial E_{n_0}) qui sont négligeables en infrarouge mais ne le seraient pas en

* L'indice j est toutefois remplacé par les deux indices n_0 et n caractérisant les deux niveaux d'énergie E_{n_0} et E_n entre lesquels s'effectue la transition.

microondes. Le point important est que dans ces deux formules la dépendance de n vis à vis de σ est la même : il s'agit dans les deux cas d'une forme de Lorentz.

On voit que la mesure de l'indice de réfraction permet d'atteindre les quantités S_j et γ_j de la formule [0, 1]. La formule de Kramers permet d'aller plus loin ; en effet, le moment dipolaire de transition est tout simplement l'intégrale $\int \phi_{eL} \phi_{vR} \hat{\mu} \phi'_{eL} \phi'_{vR} d\tau_{eL}$ où $\hat{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire, ϕ_{eL} la fonction d'onde électronique et ϕ_{vR} celle de vibration-rotation ; l'indice j permet de distinguer les deux niveaux de départ et d'arrivée. Quand on étudie la dispersion dans une bande infrarouge, l'influence des transitions de cette bande est évidemment prédominante ; or, au cours de ces transitions, la molécule reste dans le même état électronique si bien que $\phi_{eL} = \phi'_{eL}$.

Dans le cas d'une molécule diatomique, le moment dipolaire est une fonction de la seule distance internucléaire ρ :

$$\vec{M}(\rho) = \int \phi_{eL}^* \hat{\mu} \phi_{eL} d\tau_{eL}$$

On développe son module en fonction de $(\rho - \rho_e)$ où ρ_e désigne la distance à l'équilibre :

$$M(\rho) = M_0 + M_1 (\rho - \rho_e) + M_2 (\rho - \rho_e)^2 + \dots \quad [0, 3]$$

On voit donc que la mesure de l'indice de réfraction permet d'atteindre les coefficients M_1 , M_2 ... au même titre que les mesures d'intensité en absorption.

A l'aide d'un interféromètre de Michelson, auquel un spectromètre à haute résolution servait de monochromateur, nous avons étudié la dispersion dans la bande fondamentale de vibration-rotation de l'oxyde nitrique à $5,3\mu$. Dans le premier chapitre nous décrivons l'appareillage utilisé (paragraphe A) et le mode opératoire (paragraphe B) ; au cours du paragraphe C nous insistons sur la fonction d'appareil dont l'importance est grande pour les mesures de largeur des raies ; en effet, si la largeur de la fonction d'appareil est grande par rapport à la largeur de raie, l'indice mesuré peut être très différent de l'indice réel dans la zone anormale où la dispersion est grande. Pour vérifier les possibilités de l'appareil, nous avons étudié la dispersion dans le doublet isotopique R2 de la première bande harmonique de l'acide chlorhydrique ; cette dispersion était déjà bien connue et permettait donc d'effectuer un test dans de bonnes conditions. A cette occasion nous avons pu discuter la validité du profil de Lorentz adopté : on sait qu'à basse pression ce profil n'est pas convenable et doit être remplacé par un profil de Gauss à cause de l'effet Doppler ; mais même à des pressions où la largeur Doppler est négligeable devant la largeur collisionnelle (et nous nous sommes toujours placé dans ce cas) il est bien connu en absorption que le profil de Lorentz n'est pas satisfaisant dans les ailes des raies, aussi avons nous voulu voir ce qu'il en était en dispersion. Nous pensons avoir mis en évidence un écart, faible d'ailleurs, entre l'expérience et la théorie de Lorentz ; cette question est traitée dans le paragraphe C du premier chapitre. Après cette discussion préliminaire, nous abordons la question de l'oxyde nitrique. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons un certain nombre de résultats concernant le spectre de l'oxyde nitrique dont nous nous servons par la suite : cette molécule est

en effet la seule, à notre connaissance, à être dans un état 2π à la température ordinaire. Le troisième chapitre est consacré à la détermination du coefficient M_1 et de l'intensité intégrée de la bande. Enfin, le chapitre 4 est consacré à la mesure de quelques largeurs de raies γ_j ; nous comparons nos résultats expérimentaux à ceux qu'on obtient en appliquant la théorie d'Anderson. Un aperçu de cette théorie et les calculs d'application, fort longs et nécessitant l'emploi d'un ordinateur très puissant (nous avons dû travailler sur UNIVAC 1107), sont donnés en annexe.

Deux vues de l'appareillage sont données sur les figures 1 et 2.

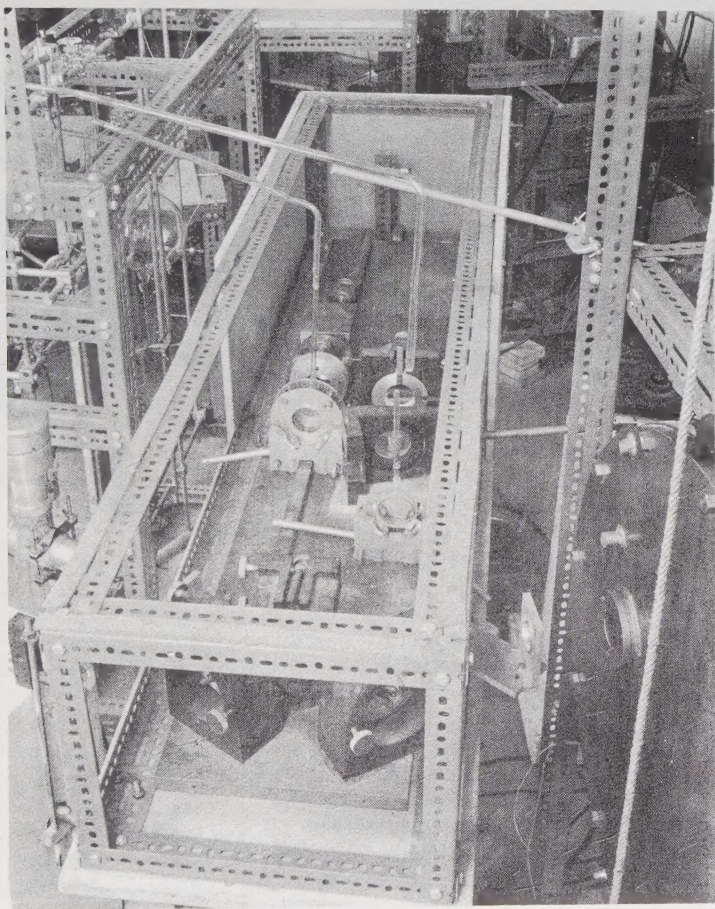


Fig. 1

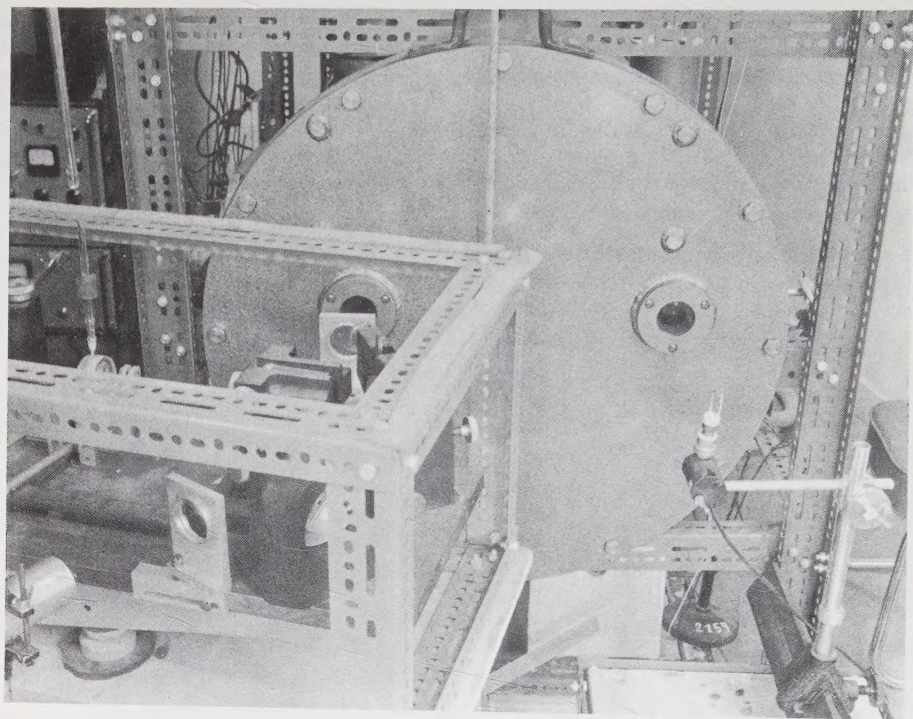


Fig. 2

I - TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Nous avons suivi la même méthode que Legay [1,2] sur un appareillage s'inspirant directement de celui qu'il a utilisé dans sa thèse, et qui a déjà été décrit (3). L'indice de réfraction du gaz étudié est mesuré avec un interféromètre de Michelson auquel un spectromètre à réseau sert de monochromateur. Le montage est représenté sur la figure 3.

1/ Le spectromètre est nettement supérieur à celui qu'avait utilisé Legay dans sa thèse ; il est du type Czerny et a été construit suivant un modèle mis au point par Barchewitz et ses collaborateurs [4,5]. F1 et F2 sont les fentes rectilignes d'entrée et de sortie ; MO est un modulateur à 125 hertz ; les deux miroirs concaves ont la même distance focale $f' = 180$ cm. A $1,76\mu$, on a employé comme source A une lampe à arc concentré au zirconium ; à $5,3\mu$ il a été nécessaire de munir la lampe d'une fenêtre de fluorine car le verre de l'ampoule aurait absorbé la lumière, mais cela n'a pas donné de meilleurs résultats qu'un filament Nernst, qu'on a finalement préféré pour des raisons de commodité. On a successivement utilisé deux réseaux : pour l'étude de HCl à $1,76\mu$ on a pris un réseau échelle Bausch et Lomb à 600 traits/mm, de 36° d'angle de miroitement (ou de "blaze") et de 20 cm de large qui a permis d'atteindre un pouvoir de résolution de 70 000 dans le premier ordre ; pour l'étude de NO à $5,3\mu$, on a pris également un réseau échelle de même largeur mais ayant seulement 150 traits par mm. Comme son angle de "blaze" était de 26° , ce qui correspond à 6μ , on n'a pas pu travailler dans le deuxième ordre ce qui nous a fait perdre de la résolution. On sait* en effet que, si un réseau est "blazé" pour le nombre d'onde σ_1 dans le premier ordre, on doit travailler dans l'ordre k avec des radiations de nombre d'onde compris entre $\sigma_k - \sigma_1/2$ et $\sigma_k + \sigma_1/2$ si $\sigma_k = k \cdot \sigma_1$. Or, ici σ varie de 1800 à 1900 cm^{-1} et tombe précisément dans l'intervalle $\sigma_1 \pm \sigma_1/2$; il n'était donc pas question de travailler dans le deuxième ordre sous peine de perdre beaucoup de luminosité, ce qu'on a d'ailleurs constaté. Pratiquement, par suite du manque de luminosité de l'interféromètre ou, à $5,3\mu$, du manque de sensibilité du détecteur D, on a travaillé dans tous les cas avec des fentes d'environ $0,15 \text{ cm}^{-1}$. Un petit prisme, non représenté sur la figure 3, permet d'éliminer les ordres indésirables du réseau ; on a d'ailleurs fini par le remplacer par un filtre. L'ensemble du spectromètre, source A exceptée, était placé dans une enceinte cylindrique où l'on pouvait faire le vide. Le système CO est constitué par deux miroirs plans faisant entre eux un petit angle réglable ϵ et montés sur

* Cours de spectroscopie du Professeur Jacquinet.

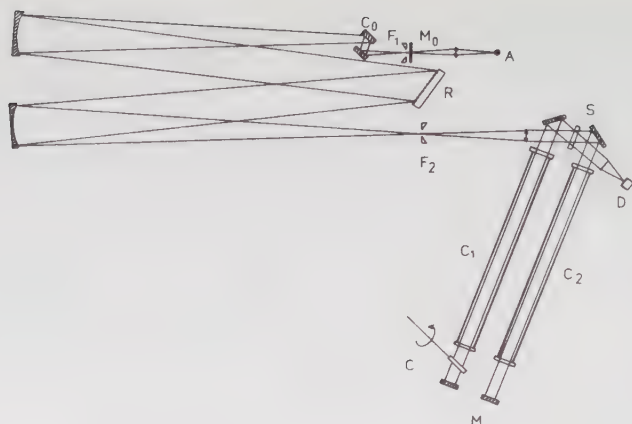


Fig. 3

un chariot mobile qui se déplace suivant l'axe du spectromètre. Ce dispositif classique (6) permet d'explorer une petite région du spectre avec une grande précision : quand le chariot se déplace de dl , l'incidence i_1 d'un rayon sur le réseau varie de $di_1 = 2, \epsilon . dl / f'$; le rayon diffracté tourne alors de di_2 défini par $\cos i_1 . di_1 + \cos i_2 . di_2 = 0$ et ne passe plus par le même point de la fente de sortie ; pour qu'un rayon issu d'un point déterminé de la fente d'entrée dans une direction bien déterminée, continue à donner lieu au même rayon diffracté sur le réseau, il faut que la variation di_1 soit compensée par une variation de longueur d'onde $d\lambda$ telle que $k d\lambda = a \cos i_1 di_1$ si a désigne le pas du réseau et k l'ordre dans lequel on travaille. On voit que $d\lambda$ et dl sont proportionnels ; dans un domaine suffisamment petit $d\sigma$ et dl sont aussi proportionnels puisque $d\lambda = -d\sigma / \sigma^2$. On peut le vérifier de la façon suivante : on rend un des bras de l'interféromètre plus grand que l'autre de façon à établir une différence de marche Δ pratiquement indépendante de la longueur d'onde dans le domaine qui nous intéresse ; quand on fait défiler les longueurs d'onde, on enregistre des franges d'interfrange constant $\delta\sigma = I / \Delta$ et on vérifie que le nombre de franges enregistrées est bien proportionnel au déplacement dl du chariot, c'est-à-dire que la variation du nombre d'onde est proportionnelle à dl , à condition que $d\sigma$ reste petit. Si l'on admet désormais la proportionnalité de $d\lambda$ (ou $d\sigma$) à dl , on obtient rapidement la droite d'étalonnage en portant en ordonnée les nombres d'onde de raies connues et, en abscisse, les positions correspondantes du chariot repérées sur une règle graduée ; pour étudier HCl on a pris un angle ϵ tel que la course de l'équipage mobile (15 cm) corresponde à l'écart entre les deux raies du doublet isotopique étudié (4 cm^{-1} environ) ; comme on peut apprécier 0,5 mm sur la règle graduée il en résulte qu'on peut définir la fréquence à $0,013 \text{ cm}^{-1}$; en revanche le domaine d'exploration (4 cm^{-1}) est très faible pour une position fixe du réseau bien entendu. On a obtenu la courbe donnant la dispersion de l'indice dans le doublet isotopique R2 en raccordant de petits éléments de courbes explorés par déplacement de CO, le réseau étant fixe ; il est évident que, si chaque élément est obtenu avec une haute précision, une erreur s'introduit par contre au raccordement, même si l'on prend la précaution d'avoir

des éléments qui empiètent. Dans le cas de l'oxyde nitrique, on a pris ϵ un peu plus grand de façon à explorer 5 ou 6 cm^{-1} à l'aide du chariot, c'est-à-dire, dans la branche P, 4 ou 6 raies ; ceci permettait de tracer la courbe d'étalonnage avec 4 ou 6 points : on a toujours trouvé une droite. Nous avons toutefois été gênés par une légère infidélité du système CO, vraisemblablement d'origine thermique : la graduation repérant une raie déterminée variait légèrement dans le temps sans que toutefois l'écart entre deux raies varie. Il s'agissait donc d'une légère translation dans le temps de la courbe d'étalonnage dont il a fallu tenir compte.

2/ Interféromètre. Une lentille à la sortie du spectromètre permettait d'éclairer l'interféromètre en lumière parallèle, et le système d'anneaux à l'infini obtenu à la sortie de l'interféromètre était projeté grâce à une autre lentille sur le détecteur D. A $1,76\mu$, on a employé une cellule au sulfure de plomb refroidie à la glace carbonique et à $5,3\mu$ une cellule à l'antimoniure d'indium refroidie à l'azote liquide. L'interféromètre a déjà été décrit (3). Rappelons qu'il s'agit d'un interféromètre à bras repliés, comme on le voit sur la figure 3. Le miroir M peut être déplacé parallèlement à lui-même avec une grande sensibilité afin d'ajuster la différence de marche entre les deux bras. L'ensemble de l'interféromètre était placé dans une enceinte de façon à diminuer l'ampleur des variations de température et des courants de convection. La compensatrice C est une lame circulaire mobile autour de son diamètre horizontal et sa rotation est repérée à l'aide d'un miroir, selon la méthode bien connue de Poggendorf. Les cuves à gaz C1 et C2, placées sur chaque bras, ont une longueur maximale de 100 cm ; on a utilisé des cuves de 5, 25, 50 et 100 cm pour l'étude de HCl et de 250, 20, 5 et 2 mm pour l'étude de l'oxyde nitrique. La section utile du faisceau traversant les cuves à un diamètre d'environ 5 cm.

3/ Séparatrice de l'interféromètre. Comme nous allons le voir, il y a intérêt à utiliser sur la séparatrice une couche semi-réflectrice à $\lambda/4$; à $1,76\mu$ on a donc employé comme séparatrice une lame de verre revêtue d'un film de silicium évaporé sous vide d'épaisseur optique $(1,5/4)\mu$; à $5,3\mu$ on a employé une lame de fluorine revêtue de silicium d'épaisseur optique $(3,5/4)\mu$. Le pouvoir réflecteur était dans tous les cas maintenu entre 30 et 60 %.

Considérons un rayon d'amplitude A tombant sur la séparatrice à la sortie du spectromètre ; il donne lieu à un rayon réfracté et à un rayon réfléchi. Celui-ci traverse deux fois C1 et C2 revient sur la séparatrice et la traverse. Si on néglige les pertes de lumière dans l'interféromètre, son amplitude après la traversée de la séparatrice est $A\tau$, en désignant par r^2 et t^2 les pouvoirs réflecteur et de transmission de la séparatrice. La vibration lumineuse est représentée par $A\tau \exp(i\omega t)$. Si, les deux cuves étant vides, il existe une certaine différence de marche entre les deux bras, le rayon réfracté sera représenté par $A\tau \exp(i(\omega t - \Phi))$ après avoir parcouru deux fois C2 et s'être réfléchi sur la séparatrice. Les deux vibrations se recombinent avant de tomber sur le détecteur qui reçoit l'intensité :

$$I = 2A^2 r^2 t^2 (1 + \cos \Phi) = 2I_0 RT (1 + \cos \Phi)$$

avec

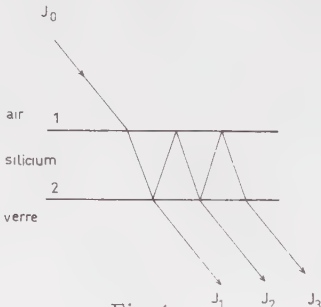
$$A^2 = I_0, \quad r^2 = R, \quad t^2 = T.$$

La courbe $I = f(\Phi)$ est une sinusoïde dont les minimums sont nuls et les maximums valent $4RTI_0$. Mais pratiquement les minimums ne sont pas nuls car la surface sensible du détecteur ne se réduit évidemment pas à un point ; l'état d'interférence n'est pas exactement le même partout et il en résulte un effet d'intégration qui diminue le contraste.

D'autre part, on a intérêt à avoir RT maximum ; si l'on néglige l'absorption dans la séparatrice $T = 1 - R$, et le maximum de $R(1 - R)$ s'obtient pour $R = 1/2$. Pour maintenir R près de la valeur $1/2$ dans un domaine spectral de part et d'autre de λ on a intérêt à prendre une courbe semi-réfléctrice d'épaisseur $\lambda/4$. La question a été exposée en détail par Barchewitz et Gautier (7). Dans la séparatrice, à chaque passage d'un milieu dans un autre, il peut y avoir des réflexions multiples ; on négligera les réflexions entre le verre et l'air. Un rayon J_0 dans l'air donne lieu dans le verre à plusieurs rayons $J_1, J_2, J_3...$ comme on le voit sur la figure 4. Le tableau 1 donne

Tableau 1

Rayons	J_1	J_2	J_3	J_n
Amplitudes	$t_1 \ t_2 \ a_0$	$r_1 \ r_2 \ t_1 \ t_2 \ a_0$	$(r_1 \ r_2)^2 \ t_1 \ t_2 \ a_0$	$(n_1 \ n_2)^{n-1} \ t_1 \ t_2 \ a_0$
Déphasage	0	φ	2φ	$(n - 1) \varphi$



leurs caractéristiques. L'amplitude globale à la sortie est :

$$A = \sum_{n=1}^{\infty} (r_1 \ r_2)^{n-1} \ t_1 \ t_2 \ a_0 \ e^{(n-1) i \varphi}$$

avec $r_1^2 + t_1^2 = 1$ et $r_2^2 + t_2^2 = 1$

$$I = |A|^2 = I_0 \ (t_1 \ t_2)^2 \ / \ [(1 - r_1 \ r_2)^2 + 4 r_1 \ r_2 \ \sin^2 (\varphi/2)]$$

Si on prend $t_1 = t_2 = \sqrt{T}$ et $r_1 = r_2 = \sqrt{R}$ -ce qui est inexact car cela revient à considérer que le verre se comporte comme l'air- on a :

$$I = I_0 \ \left(\frac{T}{1 - R} \right)^2 \ \frac{1}{1 + m \sin^2 \varphi/2} \quad \text{avec} \quad m = \frac{4R}{(1 - R)^2}$$

On voit que le pouvoir de transmission défini plus haut est

$$T = t^2 = \left(\frac{T}{1 - R} \right)^2 \ \frac{1}{1 + m \sin^2 \varphi/2}$$

Il dépend de l'incidence, de l'épaisseur de la lame et des indices en présence. Admettons que $\cos r = 1$. T est maximum pour une épaisseur optique $ne = k\lambda/4$ avec k entier. Le maximum vaut approximativement 1 tandis que, avec les matériaux usuels, le minimum est de l'ordre de 40 %. Donc, si l'on prend $ne = \lambda/4$, on aura T de l'ordre de 40 à 60 % dans un assez grand domaine autour de λ .

Si maintenant on introduit un gaz absorbant dans la cuve C2, les deux ondes sont alors représentées par $\text{Art. exp}(i\omega t)$ et $\text{Art. exp}(i\omega t - i\Phi - i\psi)$ où ψ est le déphasage dû au gaz interposé. L'intensité globale* est alors

$$A^2 r^2 t^2 [1 + \tau^2 + 2\tau \cos(\Phi + \psi)] ;$$

τ^2 est de la forme $\exp(-\beta p)$ si p désigne la pression du gaz. On voit que les maximums de la courbe $I = f(\Phi + \psi)$ sont affaiblis et que les minimums ne sont plus nuls. Ceci diminue le contraste $C = I_{\max}/I_{\min}$; en l'absence de gaz absorbant C est en principe infini, en présence d'un gaz absorbant

$$C = \left(\frac{\tau + 1}{\tau - 1} \right)^2$$

4/ Remplissage de la cuve : le dispositif est représenté sur la figure 5. L'ensemble est en verre pyrex à l'exception d'un robinet à pointeau en acier inoxydable destiné à régler le débit du gaz dans la cuve. Le manomètre à mercure donne la pression lue au cathétomètre. Une pompe permet de faire le vide dans tout le dispositif ; les deux ballons servent de réservoir de gaz ; pour vider la cuve, on condense le gaz dans ces ballons refroidis à l'azote liquide ; pour la remplir, il suffit de laisser évaporer le gaz, la cuve étant en communication avec les ballons. On admet que la température du gaz dans la cuve est celle que donne un thermomètre au 1/50 de degré placé dans l'inter-féromètre.

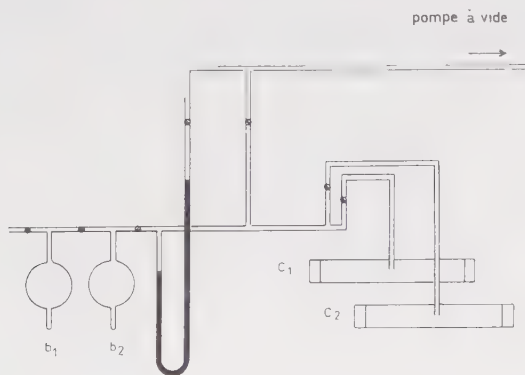


Fig. 5

* τ est le facteur de transmission dû au gaz interposé.

B - MODE OPERATOIRE

1 - Méthode relatives

a) Méthode par rotation de la compensatrice.

Le détecteur commande la plume d'un enregistreur par l'intermédiaire d'un amplificateur. L'élongation de la plume est proportionnelle à l'énergie reçue par le détecteur :

$$I = I_0 RT(1 + \cos\Phi) \text{ en l'absence de gaz absorbant,}$$

$$I = I_0 RT [1 + \tau^2 + 2\tau \cos(\Phi + \psi)] \text{ en présence de gaz absorbant.}$$

Quand la compensatrice tourne, tout le reste ne variant pas, on fait varier Φ et l'on enregistre la courbe périodique $I = f(\Phi)$. Puisque l'inclinaison θ de la compensatrice détermine Φ , les franges enregistrées représentent aussi bien $I = g(\theta)$. Si l'indice était indépendant de λ , cette courbe $I = g(\theta)$ serait aussi indépendante de λ ; comme l'indice du gaz dépend de λ les deux systèmes de franges obtenues entre les mêmes limites θ_1 et θ_2 pour deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (tout le reste n'ayant pas varié) ont glissé l'un par rapport à l'autre ; ce glissement repère la variation d'indice entre λ_1 et λ_2 . En d'autres termes, on enregistre à λ_1 puis à λ_2 la courbe $I = f(\Phi)$; chacune de ces courbes correspond à une valeur différente du paramètre ψ ; le décalage des courbes permet de mesurer la variation de ψ c'est-à-dire la variation de l'indice du gaz. Toutefois, en toute rigueur, les indices de l'air et des lames de verre peuvent aussi varier. Comme on s'intéresse seulement à la dispersion du gaz étudié il faut évidemment éliminer la dispersion de l'air et des lames de verre de l'interféromètre. Pour cela on commence par rendre la différence de marche $\delta(\theta, \lambda)$ entre les deux bras la plus petite possible en l'absence de gaz ; les deux cuves sont vides et l'on cherche à l'oeil des franges en lumière blanche de façon à se placer près de la teinte plate. On joue à la fois sur le miroir M et sur la compensatrice mais on garde celle-ci près de la verticale de façon à avoir les franges les plus larges possibles ; pour une certaine inclinaison θ_0 , $\delta(\theta_0, \lambda) = 0$ quelle que soit λ . En fait, on sait réaliser $\delta(\theta, \lambda)$ de l'ordre de quelques longueurs d'ondes.

On fait tourner la compensatrice entre θ_1 et θ_2 à λ_1 puis à λ_2 ; les deux systèmes de franges représentent

$$I = 2 \cdot I_0 \cdot R \cdot T \cdot \left[1 + \cos \frac{2\pi \delta(\theta, \lambda_1)}{\lambda_1} \right] \text{ et } I = 2 I_0 RT \left[1 + \cos \frac{2\pi \delta(\theta, \lambda_2)}{\lambda_2} \right]$$

Posons :

$$s_{\lambda_1}^\circ \cdot \lambda_1 = \delta(\theta, \lambda_1) \text{ et } s_{\lambda_2}^\circ \cdot \lambda_2 = \delta(\theta, \lambda_2)$$

Pour tracer la courbe donnant s en fonction de θ on part d'un maximum arbitraire, pour lequel on prend $s = 0$, obtenu pour $\theta = \theta_3$. Au maximum suivant, obtenu pour $\theta = \theta_4$, on porte $s = 1$, etc... On peut ainsi tracer les courbes donnant $s_{\lambda_1}^\circ$ et $s_{\lambda_2}^\circ$ en fonction de θ sur deux graphiques différents ; pour les porter sur le même graphique, on a admis $(s_{\lambda_1}^\circ - s_{\lambda_2}^\circ) < 1$, λ_1 étant très voisin de λ_2 et δ étant très faible. On obtient alors deux courbes parallèles sur lesquelles il est aisé de lire $(s_{\lambda_1}^\circ - s_{\lambda_2}^\circ)$.

La cuve C2 étant remplie du gaz à étudier à une pression bien déterminée, on fait à nouveau tourner la compensatrice à λ_1 puis à λ_2 entre θ_1 et θ_2 . Alors :

$$\begin{aligned} s_{\lambda_1}^1 \lambda_1 &= 2l(n_{\lambda_1} - 1) + \delta(\theta, \lambda_1) \\ s_{\lambda_2}^1 \lambda_2 &= 2l(n_{\lambda_2} - 1) + \delta(\theta, \lambda_2) \end{aligned}$$

si l est la longueur de la cuve C2 et si n_{λ_1} est l'indice du gaz à λ_1 et dans les conditions de pression et de température de l'expérience.

On mesure $(s_{\lambda_1}^1 - s_{\lambda_2}^1)$ de la même façon que précédemment ; si λ_1 est très voisin de λ_2 et si l'on n'est pas dans une raie, on admet que $(s_{\lambda_1}^1 - s_{\lambda_2}^1) < 1$.

$$(s_{\lambda_2}^1 - s_{\lambda_1}^1) = \frac{2l(n_{\lambda_2} - 1)}{\lambda_2} - \frac{2l(n_{\lambda_1} - 1)}{\lambda_1} + (s_{\lambda_2}^0 - s_{\lambda_1}^0)$$

Or, pratiquement $(s_{\lambda_2}^0 - s_{\lambda_1}^0)$ est indécélable même si λ_2 est assez éloigné de λ_1 . D'où :

$$n(\sigma_2) - n(\sigma_1) = \frac{s_2 - s_1}{2l \sigma_2} - \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_2} [n(\sigma_1) - 1] \quad [I, 1]$$

si s_2 et s_1 désignent $s_{\lambda_2}^1$ et $s_{\lambda_1}^1$, $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ étant le nombre d'onde. Il y a une légère dérive de l'interféromètre, se traduisant par une variation de s dans le temps alors que λ est fixe. On en a tenu compte.

b) Spectre cannelé.

Jusqu'à présent on a vu une méthode relative susceptible de s'appliquer entre deux longueurs d'onde très rapprochées, puisque $(s_2 - s_1)$ doit être inférieur à 1. Maintenant si l'on fait varier λ à partir de λ_1 par rotation du réseau, la compensatrice étant fixe cette fois, on voit défiler des franges. En comptant les franges qui passent entre λ_1 et λ_2 on obtient la partie entière de $(s_1 - s_2)$; on mesure l'excédent fractionnaire par la méthode précédente. On opère donc comme suit : à λ_1 et dans les conditions (p, t) on fait tourner la compensatrice ; les conditions (p, t) étant maintenues et la compensatrice étant fixe, on fait tourner le réseau de λ_1 à λ_2 ; à λ_2 on fait tourner la compensatrice. La dispersion est toujours donnée par la formule [I, 1].

Dans cette méthode, il est indispensable que la différence de marche entre les deux bras soit nulle en l'absence de gaz.

Nous appellerons cette méthode la méthode du spectre cannelé par opposition à la première méthode exposée qui n'est qu'une méthode de mesure de l'excédent fractionnaire.

2 - Méthode absolue

On travaille cette fois à fréquence fixe. Si dans une cuve de longueur l , le gaz passe des conditions (p_1, t_1) aux conditions (p_2, t_2) la différence de marche varie de :

$$\lambda(s_1 - s_2) = 2.l. [n(p_1, t_1) - n(p_2, t_2)] \quad [I, 2]$$

Pratiquement on remplit la cuve C2 jusqu'à la pression p_2 en partant du vide pour lequel $n(p_1, t_1) = 1$. Pour avoir $(s_1 - s_2)$ on fait tourner la compensatrice entre θ_1 et θ_2 , la cuve C2 étant vide ; on remplit alors la cuve à la pression p_2 ; on recommence à faire tourner la compensatrice entre θ_1 et θ_2 . Le décalage entre les deux systèmes de franges obtenues en faisant tourner la compensatrice donne l'excédent fractionnaire ; le nombre entier de franges qui défilent au cours du remplissage de la cuve est la partie entière de $(s_1 - s_2)$. L'évaluation de l'excédent fractionnaire à partir des franges obtenues lors du remplissage de la cuve serait entachée d'erreur, car il est difficile d'apprécier le début de l'opération et d'en déduire l'excédent cherché.

3 - Indice rapporté à des conditions standard

Quand on fait une série d'expériences par l'une ou l'autre des deux méthodes, il faudrait mesurer l'indice toujours à la même pression et la même température : en fait, il y a toujours de petites variations de pression et de température d'une expérience à une autre au sein d'une même série. Pour définir la dispersion à une pression p et à une température t bien déterminées, il faut ramener tous les résultats à ces conditions. Nous avons admis que l'indice de réfraction était donné par la formule de Kramers :

$$n(\sigma - 1) = \frac{4\pi N}{3hc \sum_{n_0} g_{n_0} \exp\left(-\frac{E_{n_0}}{KT}\right)} \times \sum_{n_0} \frac{\sigma_{n_0 n} |\pi \kappa_{n_0 n}|^2 (\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2) g_{n_0} \exp\left(-\frac{E_{n_0}}{KT}\right)}{(\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2)^2 + \gamma_{n_0 n}^2 \sigma^2}$$

[I, 3]

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, N le nombre de molécules par unité de volume, K la constante de Boltzmann, T la température absolue, g_{n_0} le degré de dégénérescence du niveau d'énergie E_{n_0} . Cette formule sera discutée ultérieurement. Néanmoins, si l'on admet que le gaz est parfait on voit que $(n - 1)$ est proportionnel à la pression p , et inversement proportionnel à la température absolue T si celle-ci varie suffisamment peu pour que l'exponentielle soit constante. Comme dans nos expériences la température a toujours été comprise entre 22° et 26°C notre approximation est justifiée ; la pièce était en effet thermostatée à 24°C et on a généralement travaillé entre 24° et 24°,5. Dans le doublet isotopique de HCl on a fait trois séries de mesures à des pressions respectivement voisines de 93,268 et 693 torr. Les mesures dans les raies de NO ont été effectuées à des pressions voisines de 133 cm de mercure. Toutes ces mesures ont été ramenées à 24°C et aux pressions respectives de 93,268, 693 et 1330 torr. Entre les raies de NO on a effectué des mesures à des pressions variables mais toujours inférieures à 1 atmosphère et à des températures voisines de 24°C ; ces mesures ont été ramenées à 1 atmosphère et à 24°C. Pour ramener l'indice, mesuré à la pression p et à la température absolue T , dans les conditions (760 torr, T_0) on applique la relation approchée :

$$n_0 - 1 = (n - 1) \frac{760 \cdot T_0}{p \cdot T}$$

[I, 4]

si T et T_0 sont voisins.

C - PRECISION DES MESURES ET FONCTION D'APPAREIL

1 - Précision

a) Mesures absolues. Si n_o est l'indice dans les conditions (760, T_o) on applique la formule :

$$n_o - 1 = \frac{s_1 - s_2}{2l\sigma} \times \frac{760}{p_1 \frac{T_o}{T_1} - p_2 \frac{T_o}{T_2}}$$

obtenue à partir de la formule (I, 2). Si on prend $T_1 = T_2$ on a :

$$\frac{\Delta n_o}{n_o - 1} \sim \frac{2\Delta s}{|s_1 - s_2|} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{2\Delta p}{|p_1 - p_2|} + \frac{p_1 + p_2}{|p_1 - p_2|} \frac{\Delta T}{T_o} + \frac{\Delta \sigma}{\sigma}$$

Admettons les erreurs suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta l &= 0,02 \text{ mm} & ; & \Delta T = 0,05^\circ \text{ C} & \Delta s &= 0,05 \text{ frange} \\ \Delta p &= 0,1 \text{ torr} & ; & \Delta \sigma &= 0,05 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

et prenons $p_1 = 0$. Considérons les deux cas limites suivant pour l'oxyde nitrique à $5,3\mu$:

$$\begin{aligned} p_2 &= 760 \text{ torr} & \text{et} & s_1 - s_2 = 25 \text{ franges} \\ p_2 &= 150 \text{ torr} & \text{et} & s_1 - s_2 = 5 \text{ franges} \end{aligned}$$

la longueur de la cuve étant de 25 cm dans les deux cas. Si $n_o - 1 \sim 2,5 \cdot 10^{-4}$, on a respectivement :

$$\frac{\Delta n_o}{n_o - 1} = \frac{6}{1000} \quad \text{et} \quad \Delta n_o = 1,5 \cdot 10^{-6} \quad ; \quad \frac{\Delta n_o}{n_o - 1} = 2 \% \quad \text{et} \quad \Delta n_o = 5 \cdot 10^{-6}$$

Dans ce calcul, nous négligeons la dispersion ; comme nous sommes dans une zone de forte dispersion l'erreur sur σ peut entraîner une erreur supplémentaire sur l'indice.

b) Mesures relatives. On applique la formule [I, 1] :

$$n(\sigma_1) - n(\sigma_2) = \frac{s_1 - s_2}{2l\sigma_1} - \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1} [n(\sigma_2) - 1]$$

Le facteur $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1}$ étant très petit, on peut négliger le terme $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1} [n(\sigma_2) - 1]$, du moins pour un calcul d'erreur. Dans ces conditions, on a donc :

$$n(\sigma_1) - n(\sigma_2) \sim \frac{s_1 - s_2}{2l\sigma_1}$$

et dans les conditions (760, T_o) :

$$n_o(\sigma_1) - n_o(\sigma_2) = \frac{s_1 - s_2}{2l\sigma_1} \cdot \frac{760}{p} \cdot \frac{T}{T_o}$$

d'où :

$$\frac{\Delta [n_o(\sigma_1) - n_o(\sigma_2)]}{n_o(\sigma_1) - n_o(\sigma_2)} \sim \frac{2\Delta s}{s_1 - s_2} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta \sigma}{\sigma} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta T}{T_o}$$

Le terme important est l'erreur relative sur le nombre de franges ; si on ne garde que lui :

$$\Delta [n_o(\sigma_1) - n_o(\sigma_2)] \sim \frac{\Delta s}{l \nu_1} \cdot \frac{760}{p} \cdot \frac{T}{T_o}$$

Ceci donne une erreur absolue de $1, 10^{-6}$ pour la bande fondamentale de NO, si $l = 25$ cm et $p = 760$ torr ; comme on a opéré avec des pressions variant de $1/3$ à 1 atmosphère, l'erreur est comprise entre 1 et $3, 10^{-6}$ suivant les cas. Une série de mesures a été effectuée par la méthode de la compensatrice à la pression atmosphérique avec une cuve de 2 cm ; l'erreur atteint alors $7, 10^{-6}$.

Pour l'harmonique de HCl l'erreur absolue est de $0, 1, 10^{-6}$ dans le cas des mesures effectuées à la pression atmosphérique avec une cuve de 100 cm.

2 - Fonction d'appareil

L'influence des dimensions géométriques de la fente de sortie et l'influence de la fonction d'appareil du spectromètre ont été étudiées très en détail dans un article déjà cité (3) par Legay qui a abouti à une méthode de correction de largeur de fente dont on a pu estimer la validité à l'aide de nos résultats dans le doublet R2 et HCl (3). Comme la fente de sortie a une hauteur non nulle et que les cuves à gaz ont un diamètre non nul, les rayons lumineux peuvent avoir des inclinaisons très légèrement différentes dans l'interféromètre. Ceci diminue le contraste des franges mais sans mettre en cause le principe de la méthode de mesure. Nous n'insisterons pas davantage sur l'influence des dimensions de la fente de sortie.

Pour avoir une idée de l'influence de la fonction d'appareil du spectromètre, reportons-nous à la figure 6. Soit f la largeur spectrale des fentes supposées égales. Quand on veut mesurer l'indice n_o au nombre d'onde σ_o , le spectromètre laisse passer la bande spectrale ($\sigma_o - f/2$, $\sigma_o + f/2$) si bien qu'on mesure en fait un indice moyen n'_o au lieu de n_o . Loin des raies, n_o et n'_o sont pratiquement égaux, mais dans une raie, n'_o peut être très inférieur à n_o ce qui rend la mesure des extremums d'anomalie assez délicate.

L'énergie $E(\sigma)$ tombant sur le détecteur est donnée par l'expression :

$$E(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\sigma') F(\sigma' - \sigma) d\sigma'$$

où $F(\sigma' - \sigma)$ est la fonction d'appareil du spectromètre réglé sur le nombre d'onde σ et où :

$$I(\sigma') = I_o RT [1 + \tau^2 + 2\tau \cos(\Phi + \psi)]$$

avec $\tau = e^{-\lambda(\sigma')}$ et $\Phi + \psi = \varphi(\sigma')$

$$E(\sigma) = I_o RT \int_{-\infty}^{+\infty} [1 + \tau^2] F(\sigma' - \sigma) d\sigma' + 2 I_o RT \int_{-\infty}^{+\infty} \tau \cos[\varphi(\sigma')] F(\sigma' - \sigma) d\sigma'$$

où I_0 , R et T sont des constantes.

$$\varphi(\sigma') = [2l [n(\sigma') - 1] \sigma' + \delta(\theta) \sigma'] \cdot 2\pi$$

On admet que F est une fonction triangulaire :

$$F(\sigma' - \sigma) = f - |\sigma' - \sigma| \quad \text{si} \quad 0 < |\sigma' - \sigma| < f \quad ; \quad \text{sinon} \quad F(\sigma' - \sigma) = 0.$$

Comme $\delta(\theta)$ est petit, $\sigma' \cdot \delta(\theta)$ varie peu. Quand on développe $\cos \varphi$ on peut donc faire sortir $\sigma' \cdot \delta(\theta)$ de l'intégrale et y remplacer σ' par σ .

$$E(\sigma) = I_0 \cdot RT \int_{-\infty}^{+\infty} (1 + \tau^2) F(\sigma' - \sigma) \, d\sigma' + 2I_0 \cdot RT \, b \cos [\alpha + 2\pi \sigma \delta(\theta)]$$

$$\text{avec } b^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma' - \sigma) \, e^{-\chi(\sigma')} \cos [4\pi l [n(\sigma') - 1] \sigma'] \, d\sigma' \right|^2$$

$$+ \left| \int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma' - \sigma) \, e^{-\chi(\sigma')} \sin [4\pi l [n(\sigma') - 1] \sigma'] \, d\sigma' \right|^2$$

$$\text{et } \operatorname{tg} \alpha = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma' - \sigma) \, e^{-\chi(\sigma')} \sin [4\pi l [n(\sigma') - 1] \sigma'] \, d\sigma'}{\int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma' - \sigma) \, e^{-\chi(\sigma')} \cos [4\pi l [n(\sigma') - 1] \sigma'] \, d\sigma'}$$

On voit que $E(\sigma)$ a la même forme que I , mais la phase φ est remplacée par une phase apparente $\varphi' = \alpha + 2\pi \sigma \delta(\theta)$. Expérimentalement, on détermine α et non φ , aussi mesure-t-on l'indice apparent n' défini par $\alpha = 4\pi l (n' - 1)\sigma$.

Pour calculer n à partir de n' on fait les hypothèses suivantes :

- F a la forme déjà indiquée (fonction triangulaire),
- la raie étudiée est isolée et présente un profil de Lorentz si

bien que :

$$n(\sigma') - 1 = \frac{S}{4\pi^2 \sigma_0} \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma'}{(\sigma_0 - \sigma')^2 + \gamma^2/4} \tag{I, 5}$$

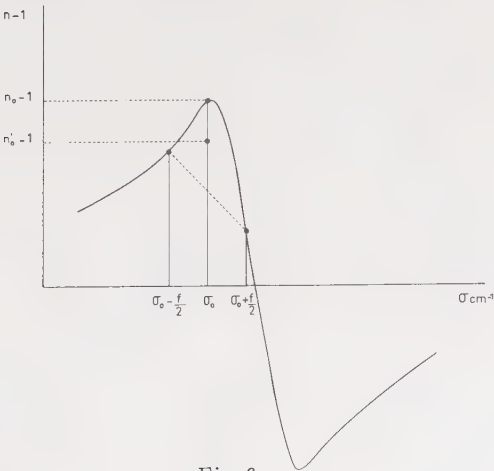


Fig. 6

si σ_0 est le nombre d'onde de la raie et γ sa largeur.

$$\chi(\sigma') = \frac{l\gamma S}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\sigma_0 - \sigma')^2 + \gamma^2/4}$$

avec $\tau = \exp [-\chi(\sigma')]$

S désigne l'intensité intégrée de la raie à la pression p et à la température t où l'on mesure l'indice. On a introduit les paramètres $g = 2f/\gamma$ et $A = 2lS/(\pi\gamma)$ et la variable réduite $u = 2(\sigma_0 - \sigma)/\gamma$. Désignons par $n_{\max} - 1 = S/(4\pi^2\sigma_0\gamma)$ la valeur maximale, obtenue pour $\sigma_0 - \sigma' = \gamma/2$, de l'expression $n(\sigma') - 1$ ci-dessus. On voit que

$$\frac{n' - 1}{n_{\max} - 1} = \frac{2}{A} \operatorname{arctg} \alpha.$$

Sur les figures 7, 8 et 9 ($n' - 1)/(n_{\max} - 1)$ est donné en fonction de u pour

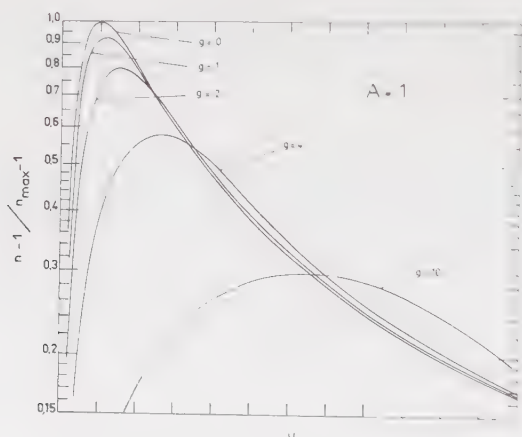


Fig. 7

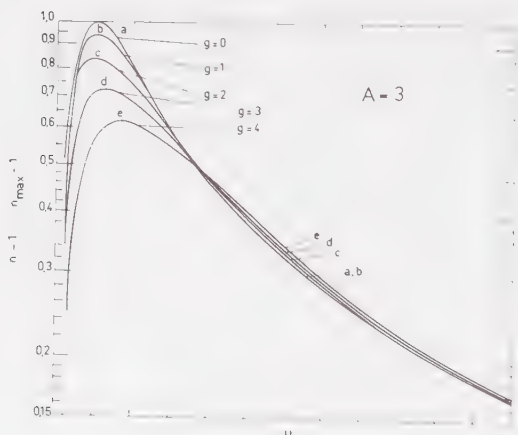


Fig. 8

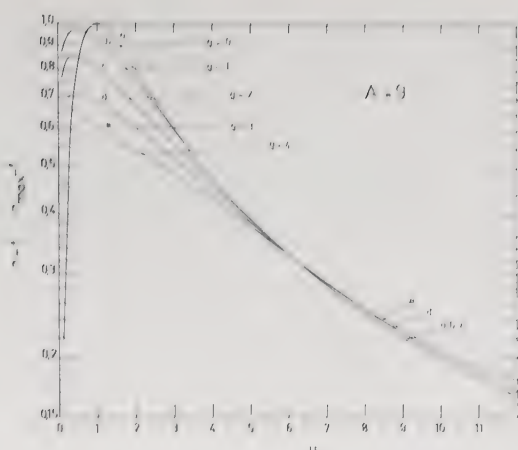


Fig. 9

différentes valeurs de g et 3 valeurs de A . On voit que loin des raies il est inutile d'effectuer une correction mais que, dans les raies c'est en général indispensable. Les conditions optimales sont réalisées pour A compris entre 2,5 et 3. Pratiquement, on a un ensemble de valeurs n' obtenues pour différentes fréquences ; pour estimer g et A il faut avoir une idée de γ et S .

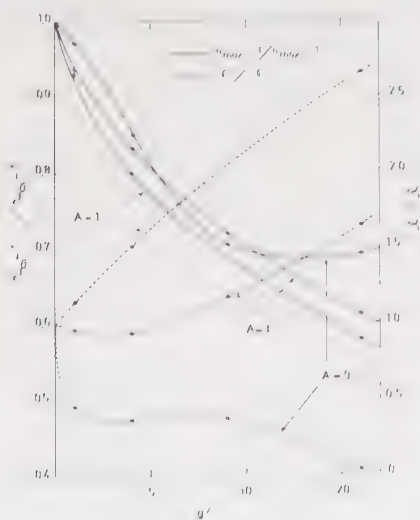


Fig. 10

Si l'on ne sait rien de S et γ a priori, les mesures n' effectuées à une distance suffisante de la raie permettent de calculer S : on leur applique la méthode des moindres carrés ou une méthode analogue, en prenant comme courbe théorique un profil de Lorentz où γ est nul ; il est alors facile de déterminer le seul paramètre restant S . On se donne alors plusieurs estimations γ' de γ , d'où l'on déduit les estimations correspondantes de g et A . On effectue les corrections point par point dans chaque cas et on obtient γ en comparant le profil de raie expérimental aux différentes courbes obtenues. Ceci suppose qu'on connaisse assez bien la fonction d'appareil.

On a vérifié sur HCl^{37} que la méthode était très satisfaisante, comme on le voit sur la figure 11. Les points indiqués sont les points expérimentaux, sans aucune correction, obtenus avec la même fente ($f = 0,1 \text{ cm}^{-1}$) à trois pressions différentes, soit pour trois valeurs de g . On a admis qu'à une pression p , $S = S_0 \cdot p/p_0$, et $\gamma = \gamma_0 \cdot p/p_0$, ce qui revient à négliger l'effet Doppler. On est parti d'une courbe ajustée (théorique) à la pression p_0 pour $g = 0$, représentant l'équation :

$$n(\sigma) = \frac{S_0}{4\pi^2\sigma_0} \frac{\sigma_0 - \sigma}{(\sigma_0 - \sigma)^2 + \gamma_0^2/4}$$

Les points les plus éloignés de la raie ont permis de déterminer une valeur $S_0 = 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2} (\text{atm } 300^\circ\text{K})^{-1}$. On peut donc tracer trois courbes théoriques pour les trois valeurs de p . Chacune de ces courbes, pour lesquelles $g = 0$, est ensuite déformée, conformément au réseau d'abaques, pour obtenir les courbes $g = 0,45$ à 693 torr, $g = 1,17$ à 268 torr et $g = 3,34$ à 93 torr. La largeur de raie retenue est $\gamma_0 = 0,483 \text{ cm}^{-1} (\text{atm } 300^\circ\text{K})^{-1}$. On voit que les points expérimentaux se placent assez bien sur ces courbes déformées. La différence entre la théorie et l'expérience que l'on observe aux

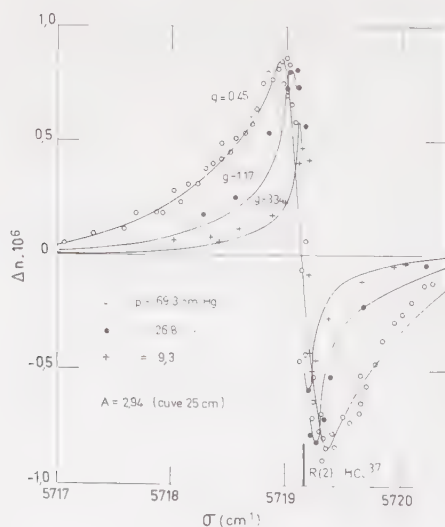


Fig. 11

extremums de la courbe de dispersion à faible pression peut s'interpréter en tenant compte de l'effet Doppler.

3 - Étude critique du profil de raie adopté

On a exploré tout le doublet isotopique R2 de HCl par la méthode de la compensatrice tournante ; pour calculer l'intensité intégrée, on a admis que les intensités des deux raies étaient dans le rapport d'abondance des isotopes : $S_{35} = 3,06 S_{37}$.

Dans ces conditions :

$$n(\sigma) - 1 = \frac{S_{35}}{4\pi^2 \sigma_{35}} \left[\frac{\sigma_{35} - \sigma}{(\sigma_{35} - \sigma)^2 + \gamma_{35}^2/4} - \frac{1}{3,06} \frac{\sigma_{37} - \sigma}{(\sigma_{37} - \sigma)^2 + \gamma_{37}^2/4} \right] + \varepsilon(\sigma)$$

où $\varepsilon(\sigma)$ désigne l'influence des autres raies sur $n(\sigma) - 1$.

Si l'on fait provisoirement $\gamma_{35} = \gamma_{37} = 0,50 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, l'indice ne dépend plus que du seul paramètre S_{35} . On l'a déterminé à l'aide de l'ensemble des points expérimentaux obtenus, exceptés ceux qui se trouvaient dans les raies. Le détail des calculs a déjà été exposé par Assous (8) ; nous donnons toutefois ici des résultats numériques qui peuvent être légèrement différents. On a trouvé :

$$S_{35} = 29,92 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2}/\text{atm} \text{ à } 24^\circ\text{C} \text{ soit } 29,62 \text{ à } 300^\circ\text{K}$$

$$S_{37} = 9,78 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2}/\text{atm} \text{ à } 24^\circ\text{C} \text{ soit } 9,68 \text{ à } 300^\circ\text{K}$$

Pour déterminer γ_{35} et γ_{37} on peut opérer comme on l'a indiqué plus haut, ou, puisque la courbe à 693 torr n'est pas déformée par la fonction d'appareil, appliquer à cette courbe la relation

$$n_{\max} - 1 = \frac{S}{4\pi^2 \sigma_0 \gamma}$$

où σ_0 est le nombre d'onde de la raie.

On a trouvé :

$$\gamma_{37} = 0,52 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$$

$$\gamma_{35} = 0,49 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}.$$

Les courbes des figures 12, 13 et 14 donnent la variation de l'indice aux pressions respectives de 693, 268 et 93 torr et à la température de 24°C . Les courbes théoriques ont été tracées à partir des valeurs des intensités et des largeurs de raies qui viennent d'être indiquées ; la valeur de S est différente de celle obtenue à l'aide des seuls points de la raie de l'isotope 37 ; néanmoins le calcul statistique donne seulement 2 % d'erreur. Les valeurs des paramètres A et g sont inchangées pour la raie relative à l'isotope 37 ; pour l'isotope 35, g n'a pratiquement pas changé puisque les deux raies ont à peu près même largeur, par contre $A = 1,94$ au lieu de 2,94 (les intensités des deux raies sont très différentes et on a exploré la raie relative à l'isotope 35 avec une cuve de 5 cm au lieu de 25 cm). Sur la figure 14 on re-

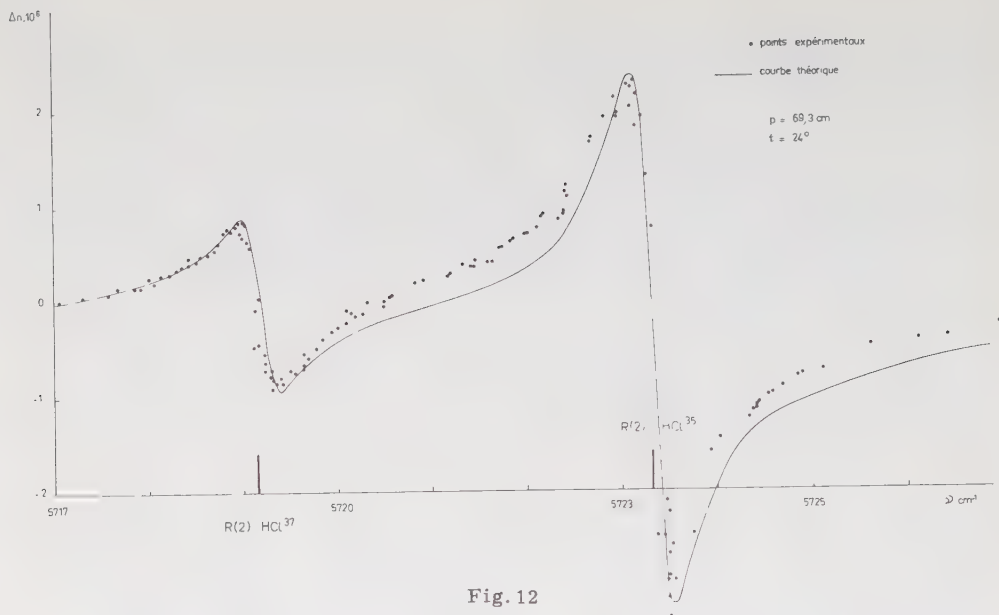


Fig. 12

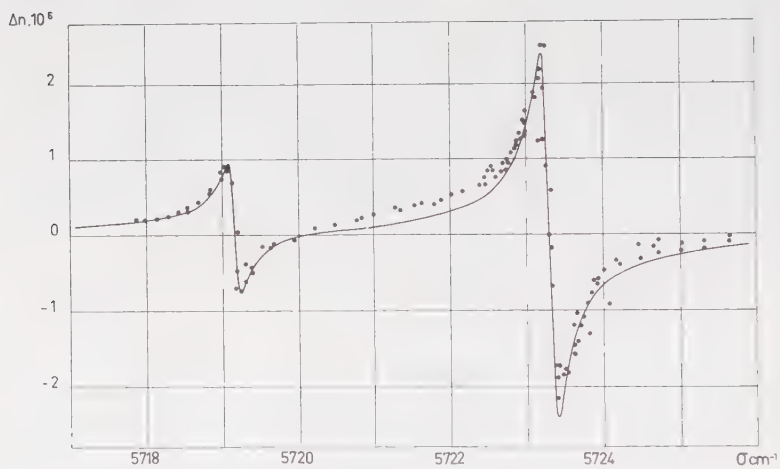


Fig. 13

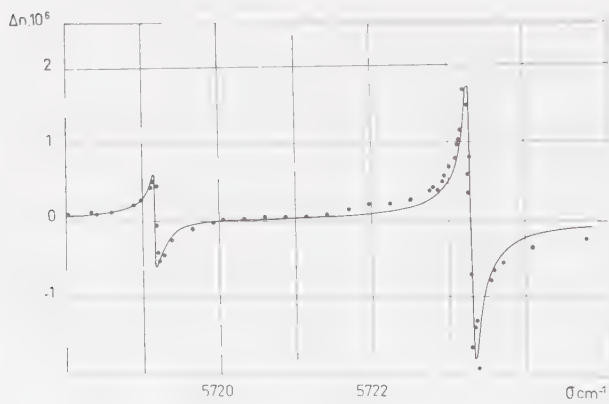


Fig. 14

marque dans la raie R_2^{37} une divergence entre l'expérience et la théorie ; cet écart déjà signalé peut s'expliquer par l'effet Doppler, mais on ne le retrouve pas dans la raie relative à l'isotope 35. Dans les trois cas, on a placé la courbe théorique, définie à une translation parallèle à l'axe des ordonnées près, de façon à la faire passer parmi les points expérimentaux situés entre 5718 et 5719 cm^{-1} (aile gauche de la raie relative à l'isotope 37). Dans les trois cas on constate un désaccord, variable d'une courbe à une autre, entre la théorie et l'expérience dans l'aile droite de la raie relative à l'isotope 35 et qui peut provenir d'erreurs expérimentales ; par contre on constate toujours que les points expérimentaux se placent au-dessus de la courbe théorique dans l'intervalle qui sépare les deux raies. Nous pensons retrouver là le désaccord entre l'expérience et la théorie de Lorentz déjà maintes fois signalé en spectrométrie d'absorption. Faute d'une théorie meilleure, nous avons néanmoins entrepris l'étude de l'oxyde nitrique en supposant un profil de Lorentz, soit par l'intermédiaire de la formule de Kramers, soit en utilisant les formules de correction déjà présentées ; l'hypothèse d'une forme de Lorentz nous semble toutefois très suffisante pour une formule de correction ; par contre, la formule de Kramers sera d'un emploi fondamental pour l'étude du moment dipolaire de transition de NO et il est probable que nous introduisions là une source d'erreur, mais c'est la seule théorie que nous puissions employer.

Nous avons rassemblé nos résultats dans le tableau 2 ; nous y avons joint ceux obtenus en absorption par Benedict, Herman, Moore et Silverman (9) et en dispersion par Jaffe, Kimel et Hirshfeld (10). L'accord est excellent entre les deux valeurs d'intensité obtenues par dispersion ; il semble que la méthode de dispersion donne des valeurs plus élevées que la méthode de mesure des intensités par absorption.

Tableau 2 - Raie R2 $\left\{ \begin{array}{l} T = 300^\circ\text{K} \\ p = 1 \text{ atm} \end{array} \right.$

Bande		Mesures d'absorption (9)	Mesures par dispersion	
			(10)	nos mesures
1° harmonique	Intensité			
	$S_{35} \text{ cm}^{-2}$	$22,61 \cdot 10^{-2}$	$30,4 \cdot 10^{-2}$	$29,62 \cdot 10^{-2}$
	$S_{37} \text{ cm}^{-2}$	$7,46 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$9,68 \cdot 10^{-2}$
	Largeur de raie			
	$\gamma_{35} \text{ cm}^{-1}$		0,46	0,49
	$\gamma_{37} \text{ cm}^{-1}$		0,46	0,52
fondamentale	Largeur de raie			
	$\gamma_{35} \text{ cm}^{-1}$	0,490		
	$\gamma_{37} \text{ cm}^{-1}$	0,512		

II - RAPPEL DE RÉSULTATS CONCERNANT LE SPECTRE DE L'OXYDE NITRIQUE

A - NIVEAUX D'ENERGIE DES MOLECULES DIATOMIQUES

La détermination des valeurs de l'énergie des états stationnaires d'une molécule diatomique a été faite par Van Vleck (11) en tenant compte du spin des électrons ; bien qu'en général il soit inutile d'en tenir compte pour l'interprétation des spectres infra-rouges, nous verrons que c'est indispensable pour la molécule d'oxyde nitrique. Les molécules étudiées sont en effet le plus souvent dans un état électronique singlet $^1\Sigma$ alors que NO est dans un état $^2\Pi$. Van Vleck a surtout considéré le cas a de Hund ; dans un article antérieur (12) il avait étudié avec Hill, le cas b de Hund. Un exposé complet de la question a été fait par Kronig (13). Le lecteur peut aussi se reporter au livre de Herzberg (14) ou au traité de physique théorique de Landau et Lifshitz (15). Nous suivons de près ici l'exposé de Kronig, en insistant surtout sur le cas a de Hund qui constitue une assez bonne approximation de la situation de la molécule d'oxyde nitrique.

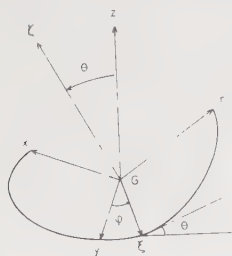


Fig. 15

A la suite de Van Vleck, Kronig considère deux trièdres trirectangles ayant leur origine commune au centre de gravité G de l'ensemble des particules de la molécule qu'il confond d'ailleurs avec celui des noyaux, ce qui revient à négliger la masse des électrons : l'un Gxyz est fixe et l'autre Gξηζ est lié à la molécule ; l'axe Gζ est l'axe internucléaire de la molécule et les angles d'Euler θ et φ définissent la position du trièdre mobile par rapport au trièdre fixe (cf. fig. 15). Soient (x_r, y_r, z_r) et (ξ_r, η_r, ζ_r) les coordonnées d'un électron dans chacun des deux systèmes d'axes ; soit S_r l'opérateur vectoriel de spin correspondant, de composantes scalaires S_{rx} , S_{ry} et S_{rz} dans le système d'axes

Gxyz. Pour chaque électron nous introduisons une coordonnée de spin, qui permet de caractériser l'orientation du moment de spin par rapport à une direction de l'espace ; nous désignons cette coordonnée par s_r ou σ_r suivant que la direction choisie est l'axe Gz ou Gζ ; s_r et σ_r ne peuvent prendre que deux valeurs, respectivement a_r et b_r d'une part et α_r et β_r d'autre part : suivant que $s_r = a_r$ ou b_r , les valeurs propres de s_{rz} sont $1/2\hbar$ ou $-1/2\hbar$; de même celles de $S_{r\zeta}$ sont : $1/2\hbar$ ou $-1/2\hbar$ selon que $\sigma_r = \alpha_r$ ou β_r .

1 - Cas a de Hund

L'énergie cinétique de la molécule comprend l'énergie des électrons et celle des noyaux. Dans le système d'axes Gxyz, l'opérateur T' correspondant à l'énergie des électrons est :

$$T' = - \frac{h^2}{8 \pi^2 m} \sum_r \left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right)$$

si m désigne la masse de l'électron. L'opérateur T'' correspondant à l'énergie des noyaux s'écrit :

$$T'' = - \frac{h^2}{8 \pi^2 \mu \rho^2} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

où μ est la masse réduite des noyaux et ρ leur distance. Le potentiel V est la somme des énergies coulombiennes et de l'interaction de spin. Posons $V = V' + V''$ où V se réduit à V' quand les noyaux sont supposés fixes : V' comprend les énergies coulombiennes et l'interaction $\vec{L}\vec{S}$ ($\vec{L}$ étant le moment électronique orbital résultant et $\vec{S}$ le moment de spin résultant) tandis que V'' est l'interaction, généralement très petite, entre la rotation des noyaux et le moment $\vec{S}$. Dans le système d'axes Gxyz l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[H(x_r, y_r, z_r, \rho, \theta, \varphi, S_{rx}, S_{ry}, S_{rz}) - W] \psi(x_r, y_r, z_r, \rho, \theta, \varphi, s_r) = 0$$

[II, 1]

L'équation de Schrödinger doit s'écrire dans des axes fixes, mais, comme le potentiel s'exprime plus aisément dans le système des axes liés à la molécule, Van Vleck effectue un changement de coordonnées dans l'équation (II, 1). Les coordonnées (ξ_r, η_r, ζ_r) sont reliés aux coordonnées (x_r, y_r, z_r) par les relations classiques :

$$\begin{cases} \xi_r = -x_r \sin \varphi + y_r \cos \varphi \\ \eta_r = -x_r \cos \theta \cos \varphi - y_r \cos \theta \sin \varphi + z_r \sin \theta \\ \zeta_r = x_r \sin \theta \cos \varphi + y_r \sin \theta \sin \varphi + z_r \cos \theta \end{cases}$$

Soit S la transformation* telle que :

* Pour un électron r la rotation S est représentée par la matrice suivante :

$$\begin{aligned} S(\alpha_r ; a_r) &= \cos \frac{\theta}{2} e^{i(\varphi + \frac{\pi}{2})} & S(\alpha_r ; b_r) &= i \sin \frac{\theta}{2} e^{-i(\varphi + \frac{\pi}{2})} \\ S(\beta_r ; a_r) &= i \sin \frac{\theta}{2} e^{i(\varphi + \frac{\pi}{2})} & S(\beta_r ; b_r) &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i(\varphi + \frac{\pi}{2})} \end{aligned}$$

Pour plusieurs électrons :

$$\text{avec } \phi(\sigma_1 \dots \sigma_r \dots) = \sum_{s_1 \dots s_r \dots} S(\sigma_1 \dots \sigma_r \dots ; s_1 \dots s_r \dots) \phi(s_1 \dots s_r \dots)$$

$$S(\sigma_1 \dots \sigma_r \dots ; s_1 \dots s_r \dots) = S(\sigma_1 ; s_1) \dots S(\sigma_r ; s_r) \dots$$

$$\psi(s_1 \dots s_r \dots) = S^{-1} \psi(\sigma_1 \dots \sigma_r \dots)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$[SH(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, \rho, \theta, \varphi, S_{r\xi}, S_{r\eta}, S_{r\zeta}) S^{-1} - W] \psi(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, \rho, \theta, \varphi, \sigma_r) = 0 \quad [\text{II}, 2]$$

$$\text{Posons } H' = S(T' + V') S^{-1}.$$

$$\text{Soit } \vec{\mathcal{M}} = \vec{L} + \vec{S}.$$

L'opération correspondant a des composantes $\mathcal{M}_\xi$, $\mathcal{M}_\eta$ et $\mathcal{M}_\zeta$ de la forme :

$$\mathcal{M}_\xi = \sum_r \left[-i \left(\eta_r \frac{\partial}{\partial \zeta_r} - \zeta_r \frac{\partial}{\partial \eta_r} \right) + S_{r\xi} \right]$$

Après un certain nombre de transformations qu'on trouvera exposées dans le livre de Landau et Lifschitz (15) ou dans celui de Kronig aux pages 12 et 13 (13), l'équation (II, 2) s'écrit plus explicitement :

$$\left\{ H'(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, S_{r\xi}, S_{r\eta}, S_{r\zeta}) - h c B \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \mathcal{M}_\xi \right) \times \right. \right. \\ \times \sin \theta \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \mathcal{M}_\xi \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - i \mathcal{M}_\eta \sin \theta - i \mathcal{M}_\zeta \cos \theta \right)^2 \left. \right] + \\ \left. + S V'' S^{-1} - W \right\} \psi(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, \rho, \theta, \varphi, \sigma_r) = 0 \quad [\text{II}, 3]$$

avec $B = h / (8 \pi^2 c \mu \rho^2)$.

Van Vleck cherche une solution approchée de la forme :

$$\psi^\circ(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, \rho, \theta, \varphi, \sigma_r) = \Phi(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, \rho, \sigma_r) P(\rho) \Theta(\theta, \varphi)$$

Pour y parvenir il est amené à négliger dans (II, 2) un certain nombre de termes.

Soit :

$$U = h c B \left[(\mathcal{M}_\xi^2 + \mathcal{M}_\eta^2) - \frac{\rho^2}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho^2} - \frac{2 \rho^2}{\Phi P} \times \right. \\ \times \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} - \frac{2 \rho}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} + i \mathcal{M}_\xi \left(2 \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotg \theta \right) + \\ \left. + \frac{2i}{\sin \theta} \mathcal{M}_\eta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cotg \theta (\mathcal{M}_\eta \mathcal{M}_\zeta + \mathcal{M}_\zeta \mathcal{M}_\eta) \right] + S V'' S^{-1}$$

et

$$\bar{U} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_2 \dots} \int \Phi^* U \Phi d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \dots d\xi_r d\eta_r d\zeta_r \dots$$

Van Vleck remplace dans [II, 2] ψ par $\psi^\circ = \Phi \cdot P \cdot \Theta$ et remplace U par $\bar{U}$, ce qui revient à négliger $(U - \bar{U})$.

L'équation [II, 2] se décompose alors en trois équations :

$$[H' - W'(\rho)] \Phi = 0 \quad [\text{II}, 4]$$

$$\left[h c B \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - W'(\rho) - W''(\rho) - \bar{U}(\rho) + W^0 \right] P = 0 \quad [\text{II}, 5]$$

$$\left\{ h c B \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - i \Omega \cos \theta \right)^2 \right] + W''(\rho) \right\} \Theta = 0 \quad [\text{II}, 6]$$

On peut montrer que $\bar{U}$ ne dépend que de ρ et que les termes dépendant de P ont une valeur moyenne nulle ce qui permet de calculer $\bar{U}$ sans connaître P au préalable ; $W'(\rho)$ est l'énergie électronique, $W''(\rho)$ est une fonction de ρ telle que l'équation [II, 6] soit vérifiée, W^0 est l'énergie totale. Nous verrons que $\mathcal{M}_Z$ est constante du mouvement si bien que $\mathcal{M}_Z \Phi = \Omega \Phi$.

2 - Cas b de Hund

Le couplage entre L et S est quasi nul. On écrit toujours $V = V' + V''$ mais alors V' ne comprend que les termes d'interaction coulombienne et l'interaction $\vec{L}\vec{S}$ est placée dans V'' , qu'on négligera comme précédemment à l'ordre zéro. Le calcul se conduit comme dans le cas a, mais il est plus simple car il n'est pas nécessaire d'introduire la matrice rotation S ; on cherche une solution approchée de la forme :

$$\Psi^0(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, \theta, \rho, \varphi, s_r) = \Phi(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, \rho, s_r) P(\rho) \Theta(\theta, \varphi)$$

En posant :

$$\begin{aligned} U = h c B \left[(L_\xi^2 + L_\eta^2) - \frac{\rho^2}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho^2} - \frac{2\rho^2}{\Phi P} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} - \frac{2\rho}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} + \right. \\ \left. + i L_\xi \left(2 \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotg \theta \right) + \frac{2i}{\sin \theta} L_\eta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cotg \theta (L_\eta L_\zeta + L_\zeta L_\eta) \right] + \\ + V'' \end{aligned}$$

$$\text{avec } L_\xi = \sum_r \left[-i \left(\eta_r \frac{\partial}{\partial \xi_r} - \zeta_r \frac{\partial}{\partial \eta_r} \right) \right].$$

et en remplaçant U par sa valeur moyenne dans l'équation de Schrödinger, celle-ci se décompose encore en trois équations :

$$[H' - W'(\rho)] \Phi = 0 \quad [\text{II}, 4']$$

$$\left[B \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - W'(\rho) - W''(\rho) - \bar{U}(\rho) + W^0 \right] P = 0 \quad [\text{II}, 5']$$

$$\left\{ h c B \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - i \Lambda \cos \theta \right)^2 \right] + W''(\rho) \right\} \Theta = 0 \quad [\text{II}, 6']$$

On voit que l'interaction spin-orbite est bien négligée à l'ordre zéro puisque V'' fait partie de l'expression négligée U . Nous verrons que $\vec{L}$ est constante du mouvement si bien que : $L_z \Phi = \Lambda \Phi$.

3 - Discussion des équations obtenues

a) Equations électroniques [II, 4] et [II, 4'].

Les noyaux sont supposés fixes et la distance internucléaire ρ intervient comme un paramètre.

Dans le cas b de Hund (équation [II, 4']), l'interaction spin-orbite est négligée ; on peut toutefois tenir compte du spin, à condition de n'introduire aucun couplage entre $\vec{L}$ et $\vec{S}$. Négligeons d'abord le spin. L_z est constante du mouvement puisque l'axe $G\zeta$ est un axe de révolution pour la molécule. Donc $L_z \Phi = \Lambda \Phi$. Si on renverse le sens de rotation des électrons autour de G_z , on définit un autre état électronique de même énergie et de moment angulaire opposé. Suivant que $|\Lambda|$ vaut 1, 2, 3, 4... on dit que la molécule est dans un état électronique Σ , π , Δ , Φ ... Tous ces états sont donc doublement dégénérés, sauf évidemment l'état Σ . Introduisons maintenant le spin résultant $\vec{S}$; S_z est évidemment constante du mouvement et la composante de $\vec{S}$ sur l'axe internucléaire peut prendre $(2S + 1)$ valeurs $\hbar \Sigma$ où $\Sigma = S, S - 1, \dots -S$. Chaque niveau d'énergie caractérisé par $|\Lambda|$ est donc au total $2(2S + 1)$ fois dégénéré.

Considérons maintenant le cas a de Hund, c'est-à-dire l'équation [II, 4]. Si $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont faiblement couplés, on peut considérer l'interaction spin-orbite comme une perturbation par rapport au reste de l'hamiltonien H' . Suivant Herzberg (Spectra of diatomic molecules p. 217) et Kronig (Band spectra and molecular structure p. 20), nous admettons que la fonction d'onde, quand on néglige l'interaction spin-orbite, est de la forme $\varphi_\Lambda \alpha_\Sigma$ où φ_Λ désigne la fonction d'espace et α_Σ celle de spin. Ceci est évidemment discutable, car on ne peut pas séparer rigoureusement les fonctions d'espace et de spin pour un système à plus de deux électrons. La dégénérescence due au spin est levée par l'interaction spin-orbite et un niveau, caractérisé par $|\Lambda|$ quand on néglige l'interaction $\vec{L}\vec{S}$, se décompose en $(2S + 1)$ niveaux caractérisés par $|\Omega| = |\Lambda + \Sigma|$. Considérons le cas d'un doublet de spin ; l'énergie de perturbation est donnée par le déterminant séculaire :

$$0 = \begin{vmatrix} \langle \Lambda, 1/2 | A \vec{L} \vec{S} | \Lambda, 1/2 \rangle - W & \langle \Lambda, 1/2 | A \vec{L} \vec{S} | \Lambda, -1/2 \rangle \\ \langle \Lambda, -1/2 | A \vec{L} \vec{S} | \Lambda, 1/2 \rangle & \langle \Lambda, -1/2 | A \vec{L} \vec{S} | \Lambda, -1/2 \rangle - W \end{vmatrix}$$

où A est la constante de couplage L-S. Les éléments non diagonaux sont nuls.

Les solutions sont $W = \pm A/2$ et les fonctions d'onde adaptées à la perturbation sont les fonctions de départ $\varphi_\Lambda \alpha_{1/2}$ et $\varphi_\Lambda \alpha_{-1/2}$. L_z et S_z restent donc constantes du mouvement, si l'on fait la double approximation suivante :

- les fonctions d'onde peuvent se mettre sous la forme du produit $\varphi_\Lambda \alpha_\Sigma$ quand on néglige l'interaction LS.

- les fonctions d'onde, quand on tient compte de l'interaction $\vec{L}\vec{S}$, sont les fonctions d'onde adaptées à la perturbation, ce qui revient à négliger les fonctions d'onde d'ordre supérieur.

Mais quand $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont fortement couplés, la méthode de perturbation est de moins en moins justifiée au fur et à mesure que le couplage est plus serré. A la limite (cas c de Hund) l'interaction spin-orbite devient le terme prépondérant de l'hamiltonien H' de l'équation [II, 4] et la méthode de perturbation précédente ne s'applique plus du tout. L_z et S_z ne sont plus des constantes approchées du mouvement, mais, puisque $G\zeta$ est un axe de révolution de la molécule, $\mathcal{M}_z$ est toujours une constante du mouvement dès que $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont couplés et quelle que soit la valeur de la constante de couplage A . Λ et Σ perdent toute signification quand le couplage $\vec{L}\vec{S}$ devient très fort mais Ω garde toujours un sens.

L'énergie électronique $W'(\rho)$ est une fonction de la distance inter-nucléaire ρ qui se détermine en principe à partir de l'équation [II, 4] ou de l'équation [II, 4'] suivant le cas de Hund envisagé ; dans le cas b de Hund, on peut admettre que $W'(\rho)$ est de la forme : $W'(\rho) = W_A^\circ + f_A(\rho)$ où W_A° est indépendant de ρ . Dans le cas a de Hund, si le couplage est modéré, d'après le calcul de perturbation précédent, on aura :

$$W'(\rho) = W_A^\circ + f_A(\rho) \pm A/2.$$

Ceci revient à dire que les différentes courbes $W'(\rho)$ relatives à un même multiplet de spin sont parallèles.

b) L'équation [II, 6] permet de déterminer $W''(\rho) = B [J(J+1) - \Omega^2]$; la fonction propre correspondante est $\Theta_{\Omega M}$; J est le nombre quantique rotationnel : $J \geq |\Omega|$; le nombre M qui apparaît en indice est le nombre quantique magnétique : $M = J, J-1, \dots, -J$. Plus précisément si $\vec{N}$ est le moment angulaire de rotation des noyaux, le moment angulaire total est $\vec{J} = \vec{\mathcal{M}} + \vec{N}$ et on sait que J^2 est toujours une constante du mouvement en l'absence de champ extérieur. B est ici une fonction du paramètre ρ et le nombre quantique de vibration v n'apparaît pas dans l'équation [II, 6] qui est l'équation classique de la toupie symétrique.

Dans le cas b (équation [II, 6']) on définit le moment $\vec{K} = \vec{L} + \vec{N}$; ce qu'on vient de dire est valable en remplaçant Ω par Λ et J par K .

D'où :

$$W''(\rho) = B [K(K+1) - \Lambda^2]$$

c) Pour résoudre l'équation radiale [II, 5] il faut connaître l'expression $W'(\rho)$ en principe donnée par [II, 4]. Pratiquement, on se donne la fonction $W'(\rho)$; nous n'insisterons pas sur ce problème très classique en infrarouge et nous renvoyons le lecteur au livre de Herzberg (14).

$$W^\circ = E + B_v [S(S+1) - \Sigma^2] + B_v [J(J+1) - \Omega^2] - D_v J^2(J+1)^2 + G(v)$$

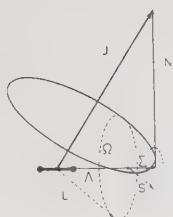
où E désigne l'énergie électronique, $B_v [S(S+1) - \Sigma^2]$ provient de $\bar{U}(\rho)$ et où tout le reste est l'énergie de vibration-rotation ; B_v est cette fois une constante pour un état vibrationnel donné v et nous désignerons par P_v la fonction radiale $P(\rho)$ puisqu'elle dépend de la rotation. Les résultats sont analogues pour le cas b.

4 - Conclusion

Dans le cas a de Hund, l'énergie d'interaction spin-orbite est grande par rapport à l'énergie de rotation et $\mathcal{M}_L$ est constante du mouvement. Au contraire dans le cas b l'énergie d'interaction spin-orbite est négligeable et L_z est constante du mouvement. La situation est résumée dans les diagrammes (16) et (17) conformes à la théorie du modèle vectoriel de l'atome (ou de la molécule).

Les règles de sélection sont les suivantes :

a) Cas a de Hund :



$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta \Sigma = 0, \Delta \Omega = 0, \pm 1$$

la transition $\Delta J = 0$ étant interdite si $\Omega = 0$.

Fig. 16

b) Cas b de Hund :



$$\Delta K = 0, \pm 1$$

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

la transition $\Delta K = 0$ étant interdite si $\Lambda = 0$; si $\Lambda = 0$, on peut d'ailleurs considérer que la molécule est dans le cas a ou b de Hund puisque ces deux cas ne sont pas alors distincts.

Fig. 17

5 - Distorsion rotationnelle des multiplets de spin

On voit sur la formule donnant l'énergie W^0 au paragraphe 3°c de ce chapitre que la différence d'énergie entre les niveaux rotationnels de même J appartenant aux différents sous-états électroniques d'un même multiplet ne doit pas varier avec J ; ce n'est pas ce que l'on constate expérimentalement. Pour rendre compte de ce phénomène de distorsion, il faut prendre en considération l'expression U que nous avons négligée. En prenant par exemple le cas a de Hund comme ordre zéro, on pourra faire un calcul de perturbation valable au voisinage du cas a ; mais quand J augmente l'énergie de rotation augmente et l'on s'écarte progressivement du cas a de Hund. Le calcul de perturbation n'est plus valable. En prenant comme fonction d'onde du système perturbé une combinaison linéaire des fonctions d'onde relatives aux différents niveaux du multiplet, on est amené à résoudre un déterminant séculaire donnant l'énergie du système perturbé (voir Kronig, Band spectra and molecular

structure p. 47) ; on se trouve, dans le cas d'un doublet, en présence d'une résonance entre les deux états $\Sigma = 1/2$ et $\Sigma = -1/2$. On est amené à résoudre le déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} E_1 - W & W_{12} \\ W_{21} & E_2 - W \end{vmatrix} = 0$$

ce qui donne : $W = 1/2(E_1 + E_2) \pm 1/2 \sqrt{4 W_{12}^2 + \delta^2}$ avec $\delta = E_1 - E_2$, E_1 et E_2 étant les énergies à l'ordre zéro.

$$E_1 = (T_e - A/2) + \frac{B_v}{2} + B_v [J(J+1) - \Omega^2] - D_v J^2(J+1)^2 + G(v) \quad \text{avec } \Omega = \Lambda - 1/2$$

$$E_2 = (T_e + A/2) + \frac{B_v}{2} + B_v [J(J+1) - \Omega^2] - D_v J^2(J+1)^2 + G(v) \quad \text{avec } \Omega = \Lambda + 1/2$$

Si l'on prend le cas a comme ordre zéro, le terme de perturbation est :

$$W_{12} = W_{21} = \langle \Lambda, \Sigma = 1/2, v, J | U - \bar{U} | \Lambda, \Sigma = -1/2, v, J \rangle = B_v [(J+1/2) - \Lambda^2]^{1/2}$$

L'énergie W vaut alors :

$$W = B_v [(J+1/2)^2 - \Lambda^2] \pm 1/2 \sqrt{4 B_v [(J+1/2)^2 - \Lambda^2] + (A - 2 B_v \Lambda)^2 + T_e + G(v) - D_v J^2(J+1)^2} \quad [\text{II}, 7]$$

Si A/B_v est grand (cas a) on obtient un développement :

$$W = \left\{ \pm \frac{A}{2} + B_v^* [J(J+1) - \Omega^2] + \frac{B_v^*}{2} \right\} + T_e + G(v) - D_v J^2(J+1)^2$$

($+ A/2$ si $\Sigma = 1/2$ et $-A/2$ si $\Sigma = -1/2$) où B_v^* tend vers B_v quand B_v/A tend vers zéro.

Si A/B_v est petit (cas b) on obtient les développements :

$$W = B_v \left[K(K+1) - \Lambda^2 + \frac{(A/B_v)(4 - A/B_v)}{8(K+1)} \Lambda^2 + \dots \right] + T_e + G(v) - D_v J^2(J+1)^2$$

avec $J = K + 1/2$

et :

$$W = B_v \left[K(K+1) - \Lambda^2 - \frac{(A/B_v)(4 - A/B_v)}{8K} \Lambda^2 + \dots \right] + T_e + G(v) - D_v J^2(J+1)^2$$

avec $J = K - 1/2$.

On trouve bien les cas a et b de Hund comme cas limites.

Considérons un doublet $^2\pi$: $\Omega = 1/2$ ou $3/2$. Soient $\psi_{1/2}^0$ et $\psi_{1/2}^1$ les fonctions d'onde à l'ordre zéro, solutions de l'équation de Schrödinger où l'on a

négligé le terme $(U - \bar{U})$. Les fonctions adaptées à la perturbation sont les combinaisons linéaires $\psi_{1/2}$ et $\psi_{3/2}$:

$$\begin{aligned}\psi_{1/2} &= e \psi_{1/2}^{\circ} + d \psi_{3/2}^{\circ} \\ \psi_{3/2} &= e \psi_{3/2}^{\circ} - d \psi_{1/2}^{\circ}\end{aligned}\tag{II, 8}$$

où e et d vérifient le système d'équations :

$$\begin{aligned}(E_1 - W) e + W_{12} d &= 0 \\ W_{21} e + (E_2 - W) d &= 0\end{aligned}$$

On écarte la solution triviale $e = d = 0$ en annulant le déterminant séculaire ; le système est alors indéterminé et admet une infinité de solutions proportionnelles ; on fixe e et d par la condition de normalisation $e^2 + d^2 = 1$. On trouve :

$$e = \left(\frac{\sqrt{4 |W_{12}|^2 + \delta^2} + \delta}{2\sqrt{4 |W_{12}|^2 + \delta^2}} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad d = \left(\frac{\sqrt{4 |W_{12}|^2 + \delta^2} - \delta}{2\sqrt{4 |W_{12}|^2 + \delta^2}} \right)^{1/2}$$

B - SPECTRE DE L'OXYDE NITRIQUE

La molécule d'oxyde nitrique est une des rares molécules à être dans un état π à la température ordinaire. Elle se trouve dans un cas de couplage intermédiaire entre les cas a et b de Hund, mais, du moins tant que J n'est pas trop élevé, le cas a est une bien meilleure approximation que le cas b, car la constante de couplage d'interaction spin-orbite A est beaucoup plus grande que la constante rotationnelle B_v .

Tableau 3

$m = -J$ dans la branche P.
 $m = J+1$ dans la branche R.

2 m	Nombre d'onde σ observé par Shaw	
	$\Omega = 1/2$	$\Omega = 3/2$
59	1 959,07	1 960,35
57	1 956,82	1 958,09
55	1 954,46	1 955,74
53	1 952,07	1 953,35
51	1 949,64	1 950,90
49	1 947,20	1 948,45
47	1 944,73	1 945,95

2 m	Nombre d'onde σ observé par Shaw	
	$\Omega = 1/2$	$\Omega = 3/2$
45		1 943, 37
43	1 939, 67	1 940, 82
41	1 937, 06	1 938, 19
39	1 934, 44	1 935, 53
37	1 931, 77	1 932, 85
35	1 929, 08	1 930, 10
33	1 926, 34	1 927, 31
31		1 924, 50
29	1 920, 77	1 921, 69
27		1 918, 73
25	1 915, 01	1 915, 81
23	1 912, 08	1 912, 83
21	1 909, 16	
19	1 906, 14	1 906, 71
17	1 903, 13	1 903, 65
15	1 900, 13	1 900, 55
13	1 897, 05	1 897, 40
11	1 893, 88	1 894, 17
9	1 890, 76	1 890, 91
7	1 887, 58	1 887, 58
5	1 884, 35	1 884, 35
3	1 881, 07	néant
0		1 875, 88
-3	1 871, 01	néant
-5		1 867, 25

2 m	Nombre d'onde σ observé par Shaw	
	$\Omega = 1/2$	$\Omega = 3/2$
-7	1 864, 22	1 863, 69
-9	1 860, 81	1 860, 09
-11	1 857, 28	1 856, 41
-13	1 853, 70	1 852, 85
-15	1 850, 20	1 849, 19
-17	1 846, 58	1 845, 43
-19	1 842, 98	1 841, 84
-21	1 839, 24	1 838, 00
-23	1 835, 56	1 834, 20
-25	1 831, 83	
-27	1 828, 10	1 826, 55
-29	1 824, 33	
-31	1 820, 44	1 818, 74
-33	1 816, 56	1 814, 69
-35	1 812, 65	
-37	1 808, 74	1 806, 70
-39	1 804, 77	
-41	1 800, 71	1 798, 54
-43	1 796, 72	1 794, 40
-45		1 790, 20
-47	1 788, 51	1 786, 03
-49	1 784, 40	1 781, 88
-51	1 780, 26	1 777, 52

L'énergie E est donnée par la formule :

$$E = T_e + (-1)^j \frac{A}{2} + G_j(v) + B_v \left[(J + 1/2)^2 - 1 + (-1)^j \sqrt{(J + 1/2)^2 - \frac{A}{B_v} + \frac{A^2}{4B_v^2}} \right] - D_v J^2 (J + 1)^2$$

où $j = 1$ pour l'état $\pi_{1/2}$ et 2 pour l'état $\pi_{3/2}$.

En effectuant un développement limité du radical en fonction de A/B_v , pris comme infiniment petit principal, on obtient les deux expressions suivantes :

$$E_1 = T_e - \frac{A}{2} + G_1(v) + \frac{B_{v1}^*}{4} + B_{v1}^* J(J+1) - D_{v1}^* J^2(J+1)^2$$

$$E_2 = T_e + \frac{A}{2} + G_2(v) - \frac{7}{4} B_{v2}^* + B_{v2}^* J(J+1) - D_{v2}^* J^2(J+1)^2$$

où $B_{vj}^* = B_v [1 + (-1)^j B_v/A + \dots]$

On sait que d'une façon générale l'énergie de vibration peut se mettre sous la forme :

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3$$

La constante rotationnelle B_v , qui dépend de l'état vibrationnel, est la même pour les deux sous-états $1/2$ et $3/2$; il en est de même pour la constante de distorsion centrifuge D_v . L'énergie électronique est $T_e - A/2$ dans l'état $\pi_{1/2}$ et $T_e + A/2$ dans l'état $\pi_{3/2}$; les deux sous-états diffèrent de la quantité A . Pour une molécule diatomique dans un état $^1\Sigma$, une bande de vibration-rotation comporte une branche P et une branche R, séparées par une lacune centrale ; ici, chaque sous-état présente une bande de vibration-rotation comportant une branche P et une branche R, séparées par une branche Q. Ces deux bandes se superposent à peu près, les raies de même J relatives aux deux sous-états constituant un doublet dont l'écart varie avec J mais reste toujours faible. Le tableau 3 donne les fréquences des raies de la bande fondamentale, mesurées par Shaw (17). La bande fondamentale de vibration-rotation a été étudiée d'abord par Gillette et Eysters (16) ; nous avons utilisé leurs résultats concernant l'énergie vibrationnelle :

$$G_1(v) = 1904,03 (v + 1/2) - 13,97 (v + 1/2)^2 - 0,00120 (v + 1/2)^3$$

$$G_2(v) = 1903,68 (v + 1/2) - 13,97 (v + 1/2)^2 - 0,00120 (v + 1/2)^3$$

Shaw (17) a repris l'étude de cette fondamentale, Nichols House et Noble (18) ont étudié les 1° et 2° harmoniques, et l'étude de la troisième harmonique a fait l'objet des publications de Arcas, Haeusler, Joffrin, Meyer, Nguyen Van Thanh et Barchewitz (19) et de Meyer, Haeusler, Nguyen Van Thanh et Barchewitz (20). Le spectre de la 3° harmonique a été effectué par Meyer et Haeusler (35). Tous ces travaux concernant exclusivement des spectres obtenus dans l'infra-rouge. Les valeurs des constantes spectroscopiques déterminées par ces auteurs sont consignées dans le tableau (4). Nous y avons ajouté les valeurs obtenues par Gerö et Schmid (21) et par Schmid, König et Farkas (22) en ultraviolet, par Burus et Gordy (23), par Favero, Mirri et Gordy (24) et par Gallagher, Bedard, et Johnson (25) en microondes. Ces derniers ont mis en évidence le dédoublement Λ dans le sous-état $\pi_{1/2}$. Soient $F_c(J)$ et $F_d(J)$ les énergies des deux niveaux π_c et π_d dans l'état $\pi_{1/2}$: $F_c(J) - F_d(J) = p(J + 1/2)$. L'écart entre les deux composantes d'une raie de rotation des branches P et R est égal à :

$$[F_c(J + 1) - F_c(J)] - [F_d(J + 1) - F_d(J)] = p$$

Or, les mesures faites en microondes ont donné $p \approx 0,012 \text{ cm}^{-1}$.

Dans l'état $\pi_{3/2}$, où les équations sont un peu différentes, le dédoublement est encore plus petit (26). Il est donc justifié que nous ayons négligé le dédoublement. Signalons enfin une étude récente faite par James et Thibault (27) en infra-rouge où une variation* de A avec v et J a été mise en évidence : $A = A_v + 2A_v J(J+1)$. En combinant leurs résultats avec ceux de Olman Mac Nelis et Hause (36)** , ils ont obtenu pour $v = 0, 1, 2, 3, 4$:

$$A_0 = 123,160 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_1 = 122,911 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_2 = 122,658 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_3 = 122,360 \text{ cm}^{-1}$$

Tableau 4

	$B_v(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$\rho_e(\text{\AA})$	$D_0(\text{cm}^{-1})$	B_{01}^*	D_{01}^*	B_{02}^*	D_{02}^*	B_0	$A(\text{cm}^{-1})$
(16)	1,7046	0,0178	1,1508	$+5.10^{-6}$	1,6696		1,7200		1,6948	124,2
(18)	1,7060	0,0180	1,1503		1,6706		1,7224		1,6965	121
(17)	1,7061	0,0180	1,1502	$+6.10^{-6}$	1,6733		1,7200		1,6966	123,3 122,1
(19) et (20)					1,67199	$1,77.10^{-6}$	1,71958	$9,77.10^{-6}$		124,2
(21)					1,6703		1,7182		1,6943	
(22)					1,6706	$0,53.10^{-6}$	1,7239	$+10,06.10^{-6}$	1,6973	
(23)	1,7042		1,1500		1,67198				1,6951	
(24)					1,67196		1,72024			
(25)	1,7040		1,1509		1,67196				1,6951	
(27)					1,67235 1,67232 1,67229	$1,733.10^{-6}$ $1,507.10^{-6}$ $7,728.10^{-7}$	1,72001 1,72025 1,72014	$9,286.10^{-6}$ $1,033.10^{-5}$ $1,070.10^{-5}$		

B_v est la constante rotationnelle relative au niveau vibrationnel v et B_0 la constante à l'équilibre ; elles sont les mêmes pour les deux sous-états 1/2 et 3/2. $B_v = B_0 - \alpha(v + 1/2) + \dots$

ρ_e est la distance internucléaire à l'équilibre, la même dans les deux sous-états (on considère en effet dans le calcul effectué au paragraphe II A que la fonction $W(\rho)$, qui est le potentiel gouvernant la vibration des noyaux, est la même dans ces deux sous-états à la translation A près, où A désigne la constante de couplage). D_v et D_0 désignent les constantes de distorsion centrifuge dans l'état de vibration v et à l'équilibre. $D_v = D_0 + \beta(v + 1/2) + \dots$; $D_0 = 4 B_0^3 / \omega_e^2$ où ω_e est la fréquence classique de vibration qui devrait être

* La "constante" de couplage est en effet une fonction de la distance internucléaire ρ .

** Ces auteurs ont étudié les 1^o et 2^o bandes harmoniques.

la même dans les deux sous-états à partir du moment où les fonctions potentielles sont les mêmes. B_0 et D_0 sont les valeurs de B_v et D_v pour $v = 0$. $B_{vj}^* = B_v [1 + (-1)^j B/A + \dots]$ $j = 1$ pour $\pi_{1/2}$ et 2 pour $\pi_{3/2}$. Les constantes B_{v1}^* et B_{v2}^* n'ont aucune réalité physique. Dans tout ce qui suit, nous avons négligé la constante de distorsion centrifuge D . On a retenu les valeurs numériques suivantes :

$$A = 124 \quad ; \quad B_0 = 1,6951 \quad ; \quad B_1 = 1,6770$$

$$B_{01}^* = 1,6700 \quad ; \quad B_{02}^* = 1,7200$$

III - DISPERSION DE L'OXYDE NITRIQUE

A - GENERALITES

Nous ne rappellerons pas l'ensemble des résultats théoriques concernant l'indice de réfraction ; les théories classiques sont bien connues, et le lecteur en trouvera un exposé complet dans le livre de Rosenfeld (28) ; une introduction détaillée se trouve dans le manuel de physique générale de Bruhat. Un exposé très détaillé des théories classiques et quantiques a été fait par Legay dans sa thèse (p.8 à 14). Dans l'étude précédente concernant HCl nous nous sommes contentés d'utiliser la formule classique de Lorentz. Les théories quantiques permettent d'aboutir à la formule de Kramers :

$$n(\sigma) - 1 = \frac{4\pi N}{3hc \sum_{n_0} g_{n_0} \exp(-E_{n_0}/KT)} \sum_{n, n_0} \frac{\sigma_{n_0 n} |\mathfrak{M}_{n_0 n}|^2 (\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2) g_{n_0} \exp(-E_{n_0}/KT)}{(\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2) + \gamma_{n_0 n}^2 \sigma^2}$$

C'est la formule [I, 3] déjà indiquée ; la signification de la plupart des grandeurs ou constantes intervenant a déjà été donnée : h est la constante de Planck, K celle de Boltzmann, c la vitesse de la lumière dans le vide, N le nombre de molécules par unité de volume, T la température absolue du gaz, g_{n_0} le degré de dégénérescence du niveau d'énergie E_{n_0} ; n_0 et n désignent l'ensemble des nombres quantiques de l'état initial et de l'état final de la molécule ; $\sigma_{n_0 n}$ est le nombre d'onde donné par $\sigma_{n_0 n} = |E_n - E_{n_0}|/hc$, E_{n_0} et E_n étant les énergies de la molécule dans l'état n_0 et dans l'état n respectivement ; $\gamma_{n_0 n}$ désigne la largeur de raie. Comme la théorie ne tient pas compte des interactions moléculaires, $\gamma_{n_0 n}$ devrait désigner la largeur naturelle ; mais alors la formule s'accorde mal avec l'expérience, tout au moins à proximité immédiate des raies. On obtient un assez bon accord en prenant la largeur de raie mesurée où domine précisément l'effet de choc intermoléculaire. $\mathfrak{M}_{n_0 n}$ est le moment dipolaire de transition. On voit que la formule de Kramers est identique à celle de Lorentz si l'on pose :

$$S_{n_0 n} = \frac{8\pi^3 \sigma_{n_0 n} N |\mathfrak{M}_{n_0 n}|^2 g_{n_0}}{3hc \sum_{n_0} g_{n_0} \exp(-E_{n_0}/KT)} \cdot \exp(-E_{n_0}/KT)$$

et si l'on fait l'approximation :

$$\sigma_{n_0 n} + \sigma \sim 2\sigma \sim 2\sigma_{n_0 n}$$

c'est-à-dire si l'on confond σ et $\sigma_{n_0 n}$ dans l'expression de leur somme.

Toutefois, il apparaît dans la formule de Kramers des termes qui n'existent pas dans celle de Lorentz.

En effet, on voit que pour une valeur donnée de n_0 le nombre quantique n ne peut prendre qu'un nombre limité de valeurs, donné par les règles de sélection ; on doit sommer, dans la formule de Kramers, sur toutes les valeurs de n_0 et toutes les valeurs de n associées. Si pour n_0 donné on prend les valeurs de n telles que $E_n > E_{n_0}$, on somme ainsi sur toutes les raies d'absorption comme dans la formule de Lorentz. Mais on doit aussi considérer les valeurs de $E_n < E_{n_0}$ correspondant à une émission induite, ce que la formule de Lorentz ne prévoyait pas. Dans notre cas, ces transitions ont une contribution négligeable car le niveau de départ à considérer est un niveau vibrationnel excité et $\exp. (-E_{n_0}/KT)$ est alors très petit comme on l'a déjà vu. Mais en rotation pure, ces termes d'émission induite auxquels correspond une dispersion négative, ne seraient pas du tout négligeables.

B - ETUDE DE LA DISPERSION DE NO - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Forme explicite de la formule de Kramers dans le cas de l'oxyde nitrique

La sommation qui figure au numérateur de la formule de Kramers est étendue à toutes les transitions possibles. Considérons d'abord les transitions situées dans un domaine de fréquences éloigné de celui qu'on étudie, c'est-à-dire les bandes autres que celle dans laquelle on mesure l'indice ; une telle transition j de fréquence σ_j et d'intensité S_j a une contribution de la forme

$\frac{S_j}{(\sigma_j - \sigma)}$ car on peut évidemment négliger la largeur de raie. Cette contribution peut ne pas être négligeable si S_j est suffisamment grand, mais sa variation en fonction de la fréquence est toujours très faible ; quand on s'intéresse à la variation de l'indice dans une bande particulière il n'est donc pas nécessaire de connaître avec une grande précision l'influence des autres bandes. Pour tenir compte de l'influence des transitions électroniques, éloignées mais intenses, on a extrapolé la courbe $n(\sigma)$ obtenue par Cuthbertson (29) dans l'ultraviolet et le visible ; on peut admettre que cette courbe fournit la contribution des seules transitions électroniques. Pour tenir compte de la 1ère bande harmonique de vibration rotation, on a considéré que cette bande était équivalente à une raie unique située au centre de cette bande et ayant l'intensité de la bande entière. On a également tenu compte de la rotation pure mais on a négligé les autres transitions. Soit $z(\sigma)$ l'ensemble de ces termes : seule la septième décimale varie avec la fréquence quand on reste au sein de la bande fondamentale. On est ainsi amené à écrire :

$$n(\sigma) - 1 = \frac{4\pi N}{3hc \sum_{n_0} g_{n_0} \exp(-E_{n_0}/KT)} \sum_{n, n_0} \frac{c_{n_0 n} |\pi_{n_0 n}|^2 (\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2) g_{n_0} \exp(-E_{n_0}/KT)}{(\sigma_{n_0 n}^2 - \sigma^2)^2 + \gamma_{n_0 n}^2 \sigma^2} + z(\sigma) \quad [III, 1]$$

où la sommation $\sum_{n, n_0}$ est désormais étendue aux seules raies de la bande fondamentale. Par contre, la sommation qui figure au dénominateur s'étend, comme dans la formule [I, 3], à tous les états possibles de la molécule : mais plus E_{n_0} est grand et plus $\exp(-E_{n_0}/kT)$ est petit ; si l'exponentielle relative à l'état $v = 0$ est prise égale à un, celle relative à l'état $v = 1$ vaut environ $\exp(-10)$ à la température ordinaire.

On peut donc négliger tous les états vibrationnels excités et a fortiori les états électroniques excités. Par contre, les deux états $\pi_{1/2}$ et $\pi_{3/2}$ sont trop rapprochés pour qu'on puisse négliger le terme relatif à $\pi_{3/2}$. Ainsi :

$$\sum_{n_0} g_{n_0} \exp(-E_{n_0}/KT) = 2 \sum_J \exp - [(T_e - A/2 + G_1(0) + B_{v_1}^*/4 + B_{v_1}^* J(J+1))/KT] + \\ + 2 \sum_J \exp - [(T_e + A/2 + G_2(0) - (7/4) B_{v_2}^* + B_{v_2}^* J(J+1))/KT]$$

Dans l'expression précédente $\exp(-T_e)$ se met en facteur ; il disparaît d'ailleurs dans la formule [III, 1] puisqu'il y apparaît à la fois au numérateur et au dénominateur. Posons :

$$u_J = [\exp - \{(-A/2 + G_1(0) + B_{v_1}^*/4 + B_{v_1}^* J(J+1))/KT\}] \times (2J+1)$$

$$v_J = [\exp - \{(A/2 + G_2(0) - (7/4) B_{v_2}^* + B_{v_2}^* J(J+1))/KT\}] \times (2J+1)$$

$$\alpha_1 = \frac{4\pi N \times 2}{3 hc \left(2 \sum_{J=1/2}^{\infty} u_J + 2 \sum_{J=3/2}^{\infty} v_J \right)} \cdot \exp - \{(-A/2 + G_1(0) + B_{v_1}^*/4)/KT\}$$

$$\alpha_2 = \frac{4\pi N \times 2}{3 hc \left(2 \sum_{J=1/2}^{\infty} u_J + 2 \sum_{J=3/2}^{\infty} v_J \right)} \cdot \exp - \{(A/2 + G_2(0) - 7/4 B_{v_2}^*)/KT\}$$

Alors la formule [III, 1] peut s'écrire :

$$n(\sigma) - 1 = z(\sigma) + \alpha_1 \Sigma_1 \frac{\sigma_J |\pi_{1/2, 0J}^{1/2, 1J'}|^2 (\sigma_J^2 - \sigma^2)}{(\sigma_J^2 - \sigma^2)^2 + \gamma_J^2 \sigma^2} \exp(-B_{v_1}^* J(J+1)/KT) + \\ + \alpha_2 \Sigma_2 \frac{\sigma_J |\pi_{3/2, 0J}^{3/2, 1J'}|^2 (\sigma_J^2 - \sigma^2)}{(\sigma_J^2 - \sigma^2)^2 + \gamma_J^2 \sigma^2} \exp(-B_{v_2}^* J(J+1)/KT) \quad [III, 2]$$

où la sommation Σ_1 est étendue à l'ensemble des transitions relatives à l'état $\pi_{1/2}$ et Σ_2 à celles concernant l'état $\pi_{3/2}$ de la bande fondamentale. $\pi_{\Omega v J}^{\Omega v' J'}$ est le moment dipolaire de transition où $\Omega v J$ caractérisent l'état initial et $\Omega v' J'$ l'état final.

2 - Moment dipolaire de transition

Les deux moments à considérer sont :

$$\pi_{1/2, 0J}^{1/2, 1J'} = \int \psi_{1/2, 1J'}^* \hat{\mu} \psi_{1/2, 0J} d\tau$$

$$\pi_{3/2, 0J}^{3/2, 1J'} = \int \psi_{3/2, 1J}^* \hat{\mu} \psi_{3/2, 0J} d\tau$$

où $\hat{\mu}$ désigne l'opérateur moment dipolaire.

Or, on peut écrire d'après les relations [II, 8] :

$$\psi_{1/2, 0J} = e_o(J) \psi_{1/2, 0J}^o + d_o(J) \psi_{3/2, 0J}^o$$

$$\psi_{3/2, 0J} = e_o(J) \psi_{3/2, 0J}^o - d_o(J) \psi_{1/2, 0J}^o$$

$$\psi_{1/2 \ 1J} = e_1(J) \psi_{1/2 \ 1J}^0 + d_1(J) \psi_{3/2 \ 1J}^0$$

$$\psi_{3/2 \ 1J} = e_1(J) \psi_{3/2 \ 1J}^0 - d_1(J) \psi_{1/2 \ 1J}^0$$

où les fonctions $\psi_{\Omega vJ}^0$ sont des solutions approchées de l'équation de Schrödinger de la forme $\psi_{\Omega vJ}^0 = \Phi_{\Omega} \cdot P_{vJ} \cdot \Theta_{\Omega JM}$ indiquée au chapitre II. La fonction d'onde électronique Φ_{Ω} peut se mettre sous la forme du produit d'une fonction d'espace φ_{Λ} par une fonction de spin α_{Σ} . Ainsi, on a :

$$\begin{cases} \Phi_{3/2} = \varphi_1 \cdot \alpha_{1/2} \\ \Phi_{1/2} = \varphi_1 \cdot \alpha_{-1/2} \end{cases}$$

Soit $M(\rho) = \int \Phi_{\Omega}^* \hat{\mu} \Phi_{\Omega} d\tau_e$, où $d\tau_e$ est l'élément de volume de l'espace des coordonnées des électrons.

On voit que $M(\rho)$ est le même pour les deux sous-états $\pi_{1/2}$ et $\pi_{3/2}$ puisque l'opérateur moment dipolaire $\hat{\mu}$ n'agit pas sur les fonctions de spin. Si l'on pose :

$$\overset{0}{\mathcal{M}}_{\Omega v'J'}^{\Omega vJ} = \int P_{v'J'}^* \cdot \Theta_{\Omega JM'} \cdot M(\rho) P_{vJ} \Theta_{\Omega JM} d\tau_{vR}$$

où $d\tau_{vR}$ est l'élément de volume de l'espace des coordonnées (ρ, θ, φ) des noyaux, les deux moments de transition s'écrivent alors :

$$\pi_{1/2 \ 0J}^{1/2 \ 1J'} = e_0(J) e_1(J') \overset{0}{\mathcal{M}}_{1/2 \ 0J}^{1/2 \ 1J'} + d_0(J) d_1(J') \overset{0}{\mathcal{M}}_{3/2 \ 0J}^{3/2 \ 1J'}$$

$$\pi_{3/2 \ 0J}^{3/2 \ 1J'} = e_0(J) e_1(J') \overset{0}{\mathcal{M}}_{3/2 \ 0J}^{3/2 \ 1J'} + d_0(J) d_1(J') \overset{0}{\mathcal{M}}_{1/2 \ 0J}^{1/2 \ 1J'}$$

car :

$$\int \psi_{1/2 \ vJ}^0 \hat{\mu} \psi_{3/2 \ v'J'}^0 d\tau = 0$$

puisque

$$\int \Phi_{1/2}^* \hat{\mu} \Phi_{3/2} d\tau_e = 0$$

La règle $\Delta\Sigma = 0$ est une conséquence de la nullité de cette dernière intégrale. Au contraire l'intégrale $\int \psi_{1/2 \ vJ}^0 \hat{\mu} \psi_{3/2 \ v'J'}^0 d\tau$ n'est pas rigoureusement nulle ; d'ailleurs Thomas James (30) a pu observer une transition $\pi_{1/2} \longleftrightarrow \pi_{3/2}$ en principe interdite.

Nous sommes ramenés au calcul de $\overset{0}{\mathcal{M}}_{\Omega vJ}^{\Omega v'J'}$. Herman et Rubin (31) ont calculé le carré du moment dipolaire de transition, lors d'une transition $\Omega vJM \longleftrightarrow \Omega v'J'M'$ (où M est le nombre quantique magnétique). Soient $M_{\tau}(\rho, \theta, \varphi)$ où $\tau = x, y, z$, les coordonnées cartésiennes du moment dipolo-

* On a vu qu'en toute rigueur Φ ne peut jamais se mettre sous la forme $\varphi_{\Lambda} \alpha_{\Sigma}$ et que cette approximation est même tout à fait fautive quand la constante de couplage A devient grande. On doit donc considérer en toute rigueur deux moments $M(\rho)$: l'un pour l'état $\pi_{1/2}$ et l'autre pour $\pi_{3/2}$.

laire de module $M(\rho)$. On a :

$$\sum_{\mathbf{M}, \mathbf{M}'} \sum_{\tau} |\langle \Omega \mathbf{v} \mathbf{J} \mathbf{M} | M_{\tau}(\rho, \Theta, \varphi) | \Omega \mathbf{v}^1 \mathbf{J}^1 \mathbf{M}^1 \rangle|^2 =$$

$$|\langle \Omega \mathbf{v} \mathbf{J} | M(\rho) | \Omega \mathbf{v}^1 \mathbf{J}^1 \rangle|^2 \cdot \sum_{\mathbf{M}, \mathbf{M}'} \sum_{\tau} |\langle \Omega \mathbf{J} \mathbf{M} | f_{\tau}(\theta, \varphi) | \Omega \mathbf{J}^1 \mathbf{M}^1 \rangle|^2$$

Soit :

$$\mathcal{M}_{\Omega \mathbf{v} \mathbf{J}}^{\Omega \mathbf{v}^1 \mathbf{J}^1} = \langle \Omega \mathbf{v} \mathbf{J} | M(\rho) | \Omega \mathbf{v}^1 \mathbf{J}^1 \rangle$$

le moment vibrationnel.

$$S_{\Omega \mathbf{J}}^{\Omega \mathbf{J}^1} = \sum_{\mathbf{M}, \mathbf{M}'} \sum_{\tau} |\langle \Omega \mathbf{J} \mathbf{M} | f(\theta, \varphi) | \Omega \mathbf{J}^1 \mathbf{M}^1 \rangle|^2$$

est le moment de transition pour un rotateur rigide.

$$S_{\Omega \mathbf{J}}^{\Omega \mathbf{J}^1} = \frac{\Omega^2 (2J+1)}{J(J+1)} \delta_{J, J^1} + \frac{(J+\Omega)(J-\Omega)}{J} \delta_{J^1, J-1} + \frac{(J+1+\Omega)(J+1-\Omega)}{J+1} \delta_{J^1, J+1}$$

où δ est le symbole de Kronecker.

On trouve ici l'explication de la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Pour évaluer $\mathcal{M}_{\Omega \mathbf{v} \mathbf{J}}^{\Omega \mathbf{v}^1 \mathbf{J}^1}$ Herman et Rubin développent $M(\rho)$ en série de Taylor en fonction de $(\rho - \rho_e)$: $M(\rho) = \sum_{i=0}^{\infty} M_i(\rho - \rho_e)^i$ mais se limitent en fait à $i = 0$ et 1 .

Les fonctions d'onde à utiliser dans ce calcul sont les solutions $P_{\mathbf{v} \mathbf{J}}(\rho)$ de l'équation [II, 5] ; comme fonction potentielle $W(\rho)$ ils prennent une fonction de Morse de la forme $D_e [1 - \exp(-\beta(\rho - \rho_e))]^2$ où D_e désigne ici l'énergie de dissociation de la molécule (en principe égale à celle déterminée par les mesures thermochimiques, mais en fait assez différente) et où β est une constante caractéristique de la molécule considérée. Les formules auxquelles ils aboutissent sont très compliquées aussi Herman et Rubin ont-ils repris le calcul avec Rothery (31) pour aboutir finalement à l'expression suivante quand Ω est nul :

$$|\mathcal{M}_{\mathbf{v} \mathbf{J}}^{\mathbf{v}^1 \mathbf{J}^1}|^2 = \left[-\frac{M_1}{\beta} \frac{(-1)^n}{n} \left\{ \frac{(n+v)! (s+1) v (s-n)}{v! (s+n+1)_v s (s)_n} \right\}^{1/2} \right] \cdot F_{0,n} \quad [\text{III}, 3]$$

où $\mathbf{v}^1 = \mathbf{v} + \mathbf{n}$; $(a)_i = a(a+1) \dots (a+i-1)$ avec $(a)_0 = 1$ et $(a)_{-1} = 0$.

$$(F_{0,n})^{1/2} = 1 - \left[\frac{\theta}{\varepsilon} + \text{Log} \left(1 + \frac{2}{s} \right) + \frac{1}{2s} \right] (\delta - s\lambda) - \frac{\delta}{2} \frac{1}{s-1} - \frac{\Delta}{s} \quad [\text{III}, 4]$$

$$s = \frac{2\varepsilon^2}{\gamma_1} - 2v - n - 1$$

$$\varepsilon = (\rho_e \beta)^{-1} ; \quad \gamma_1 = \frac{2B_e}{\omega_e}$$

$$\theta = M_0/M_1 \rho_e \quad \beta = \left(\frac{\pi c \mu}{D_e h} \right) ; \quad \omega_e x_e = \frac{h \beta^2}{8 \pi^2 c \mu}$$

$$\Delta = 3\gamma_1 \varepsilon (\varepsilon - 1) m^2$$

$$\delta = -3\gamma_1 \varepsilon (\varepsilon - 1) m \quad \frac{B_e}{D_e} = \gamma_1^2 \varepsilon^{-2}$$

$$\lambda = -\gamma_1^2 (3\varepsilon - 1) \frac{m}{2\varepsilon} \quad \mu \quad \text{masse réduite de la molécule}$$

$$m = \begin{cases} J + 1 & \text{dans la branche R} \\ -J & \text{dans la branche P} \end{cases}$$

F_{0-1} est de la forme $1 - c_1 m + c_2 m^2$.

Quand Ω n'est pas nul*, les formules de Herman Rubin et Rothery ci-dessus peuvent être conservées à condition de poser :

$$m = J + 1 \quad \text{dans la branche R}$$

$$m = -J \quad \text{dans la branche P}$$

et $m = 0$ dans la branche Q. Cette dernière condition est nouvelle ; il n'y a en effet pas de branche Q quand Ω est nul.

Posons :

$$|\pi_{00}^{1,0}|^2 = (R_0^1)^2 F_{0-1}$$

$$a = (R^1)^2$$

$$b = -(R_0^1)^2 c_1$$

$$c = (R_0^1)^2 c_2$$

[III, 5]

Alors :

* Dans l'article de Herman et Rubin aucune hypothèse n'est faite sur Ω tandis que Herman, Rubin et Rothery le supposent nul. Quand Ω n'est pas nul, il faut remplacer dans ce dernier article $J(J+1)$ par $J(J+1) - \Omega^2$. Le lecteur pourra vérifier que dans ces conditions b et d_0 ont la même expression dans ces deux articles

$$b = 2 \varepsilon^4 \gamma_1^{-2} d_0^{-1} \{ 1 + \gamma_1^2 \varepsilon^{-1} (3\varepsilon - 2) [J(J+1) - \Omega^2] \} - 2\nu - 1$$

$$d_0 \geq \varepsilon^4 \gamma_1^{-1} \{ 1 + 1/2 \gamma_1^2 \varepsilon^{-1} (3\varepsilon - 1) [J(J+1) - \Omega^2] \}$$

Herman, Rubin et Rothery définissent ensuite $\lambda = (d_0 - d_0')/(d_0 + d_0')$, où le sigle ' désigne l'état final. Au numérateur Ω^2 est le même dans d_0 et d_0' et disparaît donc. Le dénominateur est de la forme $\varepsilon^2 \gamma_1^{-1} [1 + f(J, \Omega)]$. Herman, Rubin et Rothery considèrent $f(J, 0)$ comme négligeable et il en est de même pour $f(J, \Omega)$. Donc λ est indépendant de Ω . Ils définissent également t et δ par les relations $b = t + n + \delta$ et $b' = t - n - \delta$. δ est indépendant de Ω mais t en dépend ; $t = (b + b')/2 = s + \Delta$. Dans l'expression de Δ il faut remplacer m^2 par $m^2 - \Omega^2$. Ainsi $F_{0-1} = 1 - c_1 m + c_2 (m^2 - \Omega^2)$; c_2 est toujours beaucoup plus petit que c_1 (100 fois plus petit dans le cas de HCl) et $c_2 m^2$ ne peut cesser d'être négligeable que si m devient grand ; comme $\Omega = 1/2$ ou $3/2$, $c_2 \Omega^2$ est toujours négligeable. Nous verrons d'ailleurs que pour NO $c_2 m^2$ est négligeable et que l'influence du terme $c_1 m$ lui-même est déjà très faible. Il nous semble donc entièrement justifié de prendre les résultats de Herman Rothery et Rubin en y ajoutant toutefois la condition supplémentaire relative à la branche Q. Nous notons γ_1 le paramètre que Herman Rothery et Rubin appellent γ pour éviter une éventuelle confusion avec la largeur de raie. Nous rappelons que D_0 et β sont ici les coefficient de la fonction de Morse.

$$|\pi_{1/2 \ 0J}^{0 \ 1/2 \ 1J'}|^2 = \begin{cases} \frac{J^2 - 1/4}{J} (a - bJ + cJ^2) & \text{dans la branche P} \\ \frac{1}{4} \frac{2J+1}{J(J+1)} a & \text{dans la branche Q} \\ \frac{(J+1)^2 - 1/4}{J+1} [a + b(J+1) + c(J+1)^2] & \text{dans la branche R} \end{cases} \quad [\text{III},6]$$

$$|\pi_{3/2 \ 0J}^{0 \ 3/2 \ 1J'}|^2 = \begin{cases} \frac{J^2 - 9/4}{J} (a - bJ + cJ^2) & \text{dans la branche P} \\ \frac{9}{4} \frac{2J+1}{J(J+1)} & \text{dans la branche Q} \\ \frac{(J+1)^2 - 9/4}{J+1} [a + b(J+1) + c(J+1)^2] & \text{dans la branche R} \end{cases} \quad [\text{III},7]$$

$$|\pi_{1/2 \ 0J}^{1/2 \ 1J'}|^2 = e_o^2(J) e_1^2(J') |\pi_{1/2 \ 0J}^{0 \ 1/2 \ 1J'}|^2 + d_o^2(J) d_1^2(J') |\pi_{3/2 \ 0J}^{0 \ 3/2 \ 1J'}|^2 + \\ + 2 e_o(J) e_1(J') d_o(J) d_1(J') |\pi_{1/2 \ 0J}^{1/2 \ 1J'}| \times |\pi_{3/2 \ 0J}^{3/2 \ 1J'}| \quad [\text{III},8]$$

$$|\pi_{3/2 \ 0J}^{3/2 \ 1J'}|^2 = e_o^2(J) e_1^2(J') |\pi_{3/2 \ 0J}^{0 \ 3/2 \ 1J'}|^2 + d_o^2(J) d_1^2(J') |\pi_{1/2 \ 0J}^{0 \ 1/2 \ 1J'}|^2 + \\ + 2 e_o(J) e_1(J') d_o(J) d_1(J') |\pi_{1/2 \ 0J}^{1/2 \ 1J'}| \times |\pi_{3/2 \ 0J}^{3/2 \ 1J'}| \quad [\text{III},9]$$

3 - Résultats expérimentaux

a) Détermination de R_0^1 . Le développement [III,2] de la formule de Kramers devient assez compliqué quand on y remplace le moment dipolaire de transition par ses expressions [III, 8 et 9]. Pratiquement, comme on est proche du cas a de Hund, $e_o^2(J)$ et $e_1^2(J')$ sont voisins de 1 tandis que $d_o^2(J)$ et $d_1^2(J')$ sont quasi nuls. D'autre part, le coefficient c_1 qui intervient dans le développement $F_{0-1} = 1 - c_1 m + c_2 m^2$ est égal à $6\theta\gamma_1 (\varepsilon - 1)$; pour NO, $\varepsilon = 0,3493$, aussi c_1 est très peu différent de $4\theta\gamma_1$; notons en passant que Herman et Wallis (33) trouvent précisément $1 - 4\gamma_1 \theta m$ comme terme principal pour F_{0-1} ; leur calcul diffère de celui de Herman, Rothery et Rubin par le choix du potentiel : au lieu de prendre une fonction de Morse, ils se sont placés dans l'approximation de l'oscillateur harmonique perturbé. Pour NO, $\gamma_1 = 1,7905 \cdot 10^{-2}$ et T. James (30) a trouvé $|\theta| = 0,06$ en appliquant la relation $\theta = M_o/M_{1v_e}$; il a mesuré M_1 et trouvé $2,32$ debye/ $\text{\AA}$; on trouve dans la

Si l'on distingue le moment dipolaire relatif à l'état 1/2 de celui relatif à l'état 3/2, on a deux développements :

$$M(\rho) = \sum_{i=0}^{\infty} M_i(\rho - \rho_o)^i \quad \text{et} \quad M'(\rho) = \sum_{i=0}^{\infty} M'_i(\rho - \rho_o)^i$$

A chaque moment π correspondent deux moments $\pi(1/2)$ et $\pi(3/2)$; on définit les paramètres a, b, c relatifs à un état ($\pi_{1/2}$) par exemple) et a', b', c' relatifs à l'autre ($\pi_{3/2}$).

littérature la valeur du moment permanent* $M_0 = 0,16$ debye (34) et celle de ρ_e (voir le tableau 4). Dans ces conditions $c_1 = \pm 0,43.10^{-3}$; on voit que c_1 est très petit ; quant au terme $c_2 m^2$ il est complètement négligeable. On peut mettre $n(\sigma) - 1$ sous la forme :

$$n(\sigma) - 1 = z(\sigma) + a A(\sigma) + b B(\sigma) \quad [\text{III}, 10]$$

La confrontation de cette formule avec les mesures expérimentales doit permettre de déterminer a et b . Pour cela on a appliqué la méthode des moindres carrés ; nous avons jugé prudent d'ajouter au membre de droite de la formule [III, 10], un terme d pour tenir compte d'une erreur systématique. La méthode consiste à minimiser la somme S des écarts entre l'expérience et la théorie :

$$S = \sum \{ [n'(\sigma) - z(\sigma) - 1] - a A(\sigma) - b B(\sigma) - d \}^2$$

où $n'(\sigma)$ désigne la valeur expérimentale déterminée à la fréquence σ et où la sommation Σ est étendue à toutes les mesures expérimentales. On est conduit à résoudre le système linéaire :

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial b} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial d} = 0$$

On a appliqué la méthode aux mesures absolues qui ont été effectuées suivant la technique exposée au chapitre I. Les résultats sont les suivants : $a = 0,654.10^{-38} \pm 0,021.10^{-38}$ et $d = -0,283.10^{-4}$ quand on néglige $b B(\sigma)$ dans la formule [III, 10],

$a = 0,625.10^{-38}$; $d = -0,241.10^{-4}$ et $b = -0,333.10^{-40}$ quand on prend la formule [III, 10] complète. On voit que d n'est pas négligeable ; nos mesures ne se raccordent donc pas à la courbe obtenue par extrapolation de la formule établie par Cuthbertson dans l'ultra-violet. Le tableau (5) donne d'une part les valeurs expérimentales ($n' - 1$) ramenées à 24°C et 1 atmosphère, d'autre part des valeurs théoriques calculées avec $a = 0,654.10^{-38}$ et $d = -0,283.10^{-4}$.

On a ensuite appliqué la méthode des moindres carrés à l'ensemble des mesures relatives ; on a enregistré avec une cuve de 25 cm quatre spectres cannelés dans l'ensemble de la bande ; les pressions étaient les suivantes : 185,2 torr ; 212,0 torr ; 305,3 torr ; 326,9 torr. Ces quatre spectres cannelés concordent très bien mais ne permettent pas de s'approcher près des raies. Par contre, la méthode par rotation de la compensatrice, pratiquée avec une cuve de 2 cm et à une pression voisine de 1 atmosphère, a permis une exploration presque complète de la branche P ; on a pu explorer les intervalles séparant les doublets 1/2 et 3/2 même au centre de la bande ; on a pu s'approcher très près des raies et on a même pu explorer l'intérieur de certaines raies de J élevé. Les résultats sont les suivants :

* Le moment permanent est la valeur moyenne de $M(\rho)$, en toute rigueur légèrement différente de M_0 .

Quand on prend deux développements différents, pour le moment dipolaire, on a quatre paramètres a, a', b et b' au lieu des deux paramètres a et b . Pratiquement, nous avons appliqué la méthode des moindres carrés avec $a \neq a'$ et $b = b'$. Mais nos mesures n'ont pas été assez précises pour distinguer a de a' .

$$a = 0,625.10^{-38} \pm 1,5.10^{-40}$$

si on néglige bB dans [III, 10],

$$a = 0,633.10^{-38} \pm 1,5.10^{-40}$$

et

$$b = -0,13.10^{-40}$$

quand on prend la formule [III, 10] complète.

Il n'y a pas de valeur pour d : en effet, pour s'affranchir des erreurs commises sur les mesures absolues, on a pris un paramètre d_k pour chaque intervalle, repéré par l'indice k , entre deux raies consécutives ; ceci a donné p (nombre d'intervalles) équations supplémentaires entre lesquelles on

Tableau 5

Fréquences (cm ⁻¹)	(n-1). 10 ⁴ expérience	(n-1). 10 ⁴ théorie	Fréquences (cm ⁻¹)	(n-1). 10 ⁴ expérience	(n-1). 10 ⁴ théorie
1 797,71	3,209	3,149	1 849,59	3,158	3,127
1 801,80	3,239	3,242	1 851,33	2,845	2,781
1 803,97	3,287	3,253	1 855,06	2,876	2,803
1 805,71	3,239	3,183	1 859,13	2,998	2,961
1 808,09	3,399	3,326	1 870,44	3,075	3,046
1 809,68	3,268	3,234	1 872,37	2,922	2,897
1 811,58	3,304	3,278	1 878,57	2,929	2,864
1 813,45	3,234	3,171	1 882,88	3,238	3,216
1 815,41	3,273	3,255	1 885,47	3,023	3,025
1 817,25	3,100	3,122	1 885,79	3,160	3,146
1 819,49	3,359	3,321	1 888,65	2,992	2,912
1 821,56	3,265	3,277	1 896,08	3,381	3,421
1 822,89	2,929	3,156	1 898,73	2,880	2,973
1 825,83	3,415	3,392	1 898,89	3,022	3,092
1 826,99	3,158	3,176	1 899,11	3,160	3,271
1 828,56	2,828	2,811	1 901,64	2,684	2,747
1 830,83	3,241	3,229	1 901,65	2,684	2,755
1 834,74	3,293	3,288	1 908,18	2,868	2,945
1 836,12	2,694	2,707	1 910,79	2,435	2,212
1 840,47	3,036	3,072	1 916,59	2,491	2,440
1 843,35	2,116	2,133	1 919,49	2,520	2,422
1 848,18	3,163	3,134			

a pu éliminer les d_k . Sur les figures 18 à 47, on peut constater un bon accord entre les courbes théoriques et les points expérimentaux. Les résultats expérimentaux sont ramenés à la pression atmosphérique et à la température de 24°C (voir à ce sujet la discussion faite en IB3). On a tracé les courbes théoriques en prenant $a = 0,633 \cdot 10^{-2}$ (debye)²; on a pris pour toutes les raies la même largeur $\gamma = 0,10 \text{ cm}^{-1}$. On n'a fait aucune correction de fonction d'appareil. Nous conserverons la valeur $a = (R_0^1)^2 = 0,63 \cdot 10^{-2}$ (debye)².

b) Intensité intégrée. On a utilisé la formule de Herman et Wallis (33):

$$\alpha_{v''} = \frac{8\pi^3 N}{3hc} |R_v^{v''}|^2 \left\{ \omega_{v''}^2 (1 - c_1) + (B_v + B_{v'}) \left[1 - c_1 \left(1 + \frac{Y(v,1)}{Z_v} \right) \right] + (B_{v'} - B_v) \left[1 - c_1 \frac{Y(v,1)}{Z_v} (1 - 2c_1) \right] \right\} \text{ où } Z_v = \left(1 + \frac{\sigma_v}{3} - \frac{1}{15} \sigma_v^2 \right) \frac{1}{\sigma_v} ; \sigma_v = \frac{hc B_v}{KT} ;$$

$$Y(v,1) = \left(1 - \frac{1}{15} \sigma_v^2 - \frac{1}{13} \sigma_v^3 \right) \frac{1}{\sigma_v} ; \omega_{v''} = \omega_* (v' - v) [1 - x_*(v' + v + 1)]$$

et on a trouvé $\alpha_0^1 = 132,36 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ à 0°C. James applique une formule un peu simplifiée qui donne 132. On indique dans le tableau 6 les valeurs trouvées par les différents auteurs. Les écarts entre les auteurs sont considérables et difficiles à expliquer; les méthodes de mesure sont certainement en cause; on notera toutefois le bon accord entre les deux mesures par dispersion (celle de Havens et la nôtre) d'une part et les deux mesures en haute résolution (celle de James et la nôtre) d'autre part. Rappelons que les erreurs indiquées, tout au moins celles concernant nos mesures, sont des erreurs statistiques obtenues en calculant la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et la courbe théorique de dispersion; nous n'avons donc pas tenu compte des erreurs systématiques.

c) Moment dipolaire: paramètre M_1 et coefficient θ .

Les formules [III, 3, 4 et 5] permettent d'écrire:

$$|\pi_{00}^{10}|^2 = (R_0^1)^2 = \frac{M_1^2}{\beta^2} \left\{ \frac{1! (s+1)_v (s-1)}{0! (s+2)_v s (s_1)_1} \right\}$$

car $F_{0-1} \sim 1$. Avec $\beta = 2,4894 \cdot 10^8$, on trouve $M_1 = 2,30 \text{ debye/angström}$.

James (30) applique la relation:

$$R_0^1 = [M_1 \rho_e / \sqrt{2}] \gamma_1^{1/2} \left[1 + \frac{11}{16} a_1 \gamma_1^2 \right] = 3,045 \cdot 10^{-2} M_1 \rho_e$$

où a_1 est le premier terme anharmonique du potentiel du Dunham

$$W(\rho) = a_0 r^2 (1 + a_1 r + \dots) \quad \text{avec} \quad r = \frac{\rho - \rho_e}{\rho_e}$$

Il obtient $M_1 = 2,32 \text{ debye/Å}$ tandis qu'avec nos résultats cette même formule donne $M_1 = 2,26 \text{ debye/Å}$. On voit que ces résultats sont très voisins*.

* Meyer, Haeusler et Barchewitz (article non encore publié, à paraître au Journal de Physique) ont étudié les intensités des première et deuxième harmoniques, ce qui leur a permis de déterminer les moments vibrationnels R_0^2 et R_0^3 . Dans ces conditions $M_1 = 3,03 [-9,21 R_0^1 - 5,26 R_0^2 + 4,91 R_0^3]$ ce qui donne $M_1 = 2,315 \text{ debye/Å}$.

L'application de la formule $\theta = M_o / (M_1 \rho_o)$ donne $|\theta| = 0,06$, valeur déjà trouvée de la même façon par James. La mesure de b devrait donner une détermination directe de θ , en valeur absolue et en signe.

Les valeurs que nous avons obtenues pour b sont toutes négatives, ce qui nous permet de penser que θ et donc M_1 sont positifs, mais elles sont assez différentes les unes des autres et environ quatre fois trop grandes en valeur absolue*.

Tableau 6

Auteurs	méthode	Résultats (intensité intégrée à 273°K)
Havens (37)	dispersion	121 cm ⁻²
Penner et Weber (38)	absorption (élargissement des raies par gaz étranger)	70 ± 7
Vincent Geisse (39)	absorption	82
Crawford et Dinsmore (40)	absorption	145 ± 29
Schurin et Clough (41)	absorption (élargissement des raies par pression)	111 ± 7
James (30)	absorption (haute résolution)	138 ± 6
Breeze et Ferrizo (42)	émission	76 ± 7
nos mesures	dispersion en haute résolution	132 ± 3

* Les calculs inhérents à l'application de la méthode des moindres carrés ont été effectués sur un ordinateur IBM 1620, qui a été mis à notre disposition par Mademoiselle le Professeur Y. Cauchois.

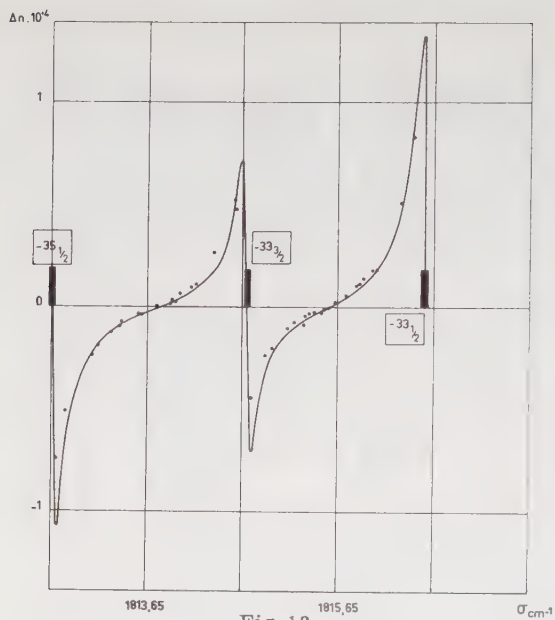


Fig. 18

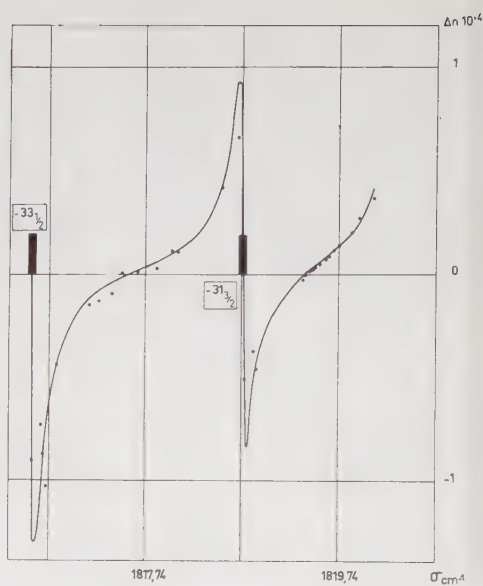


Fig. 19

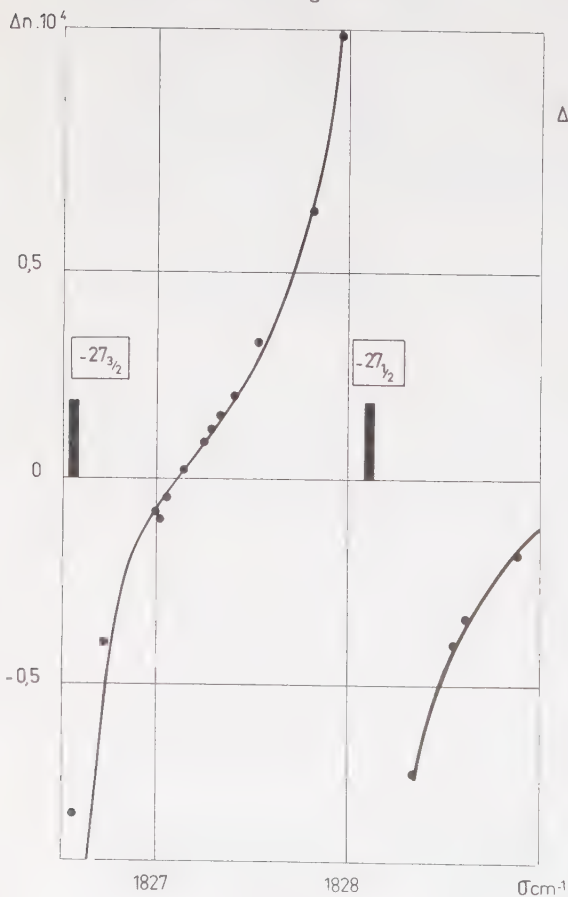


Fig. 20

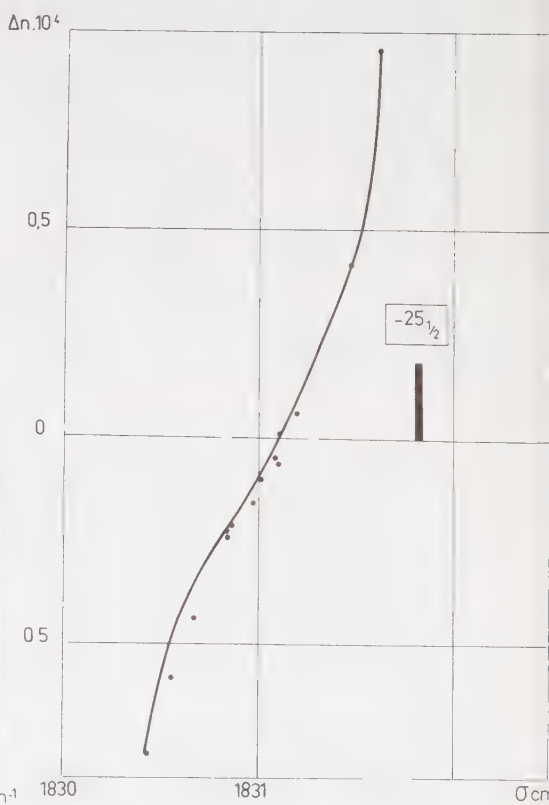


Fig. 21

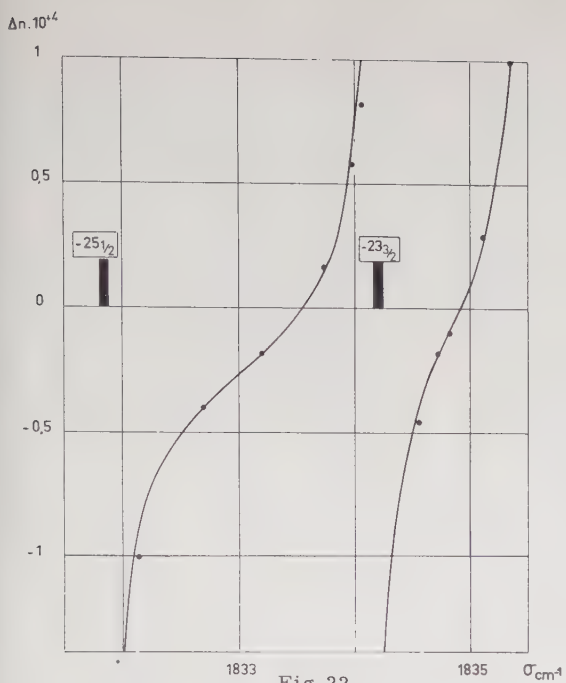


Fig. 22

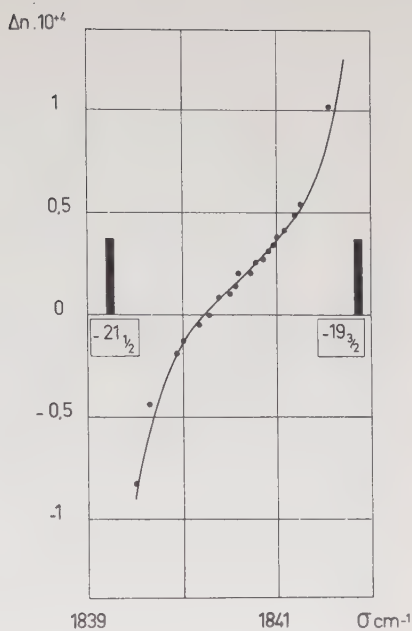


Fig. 24

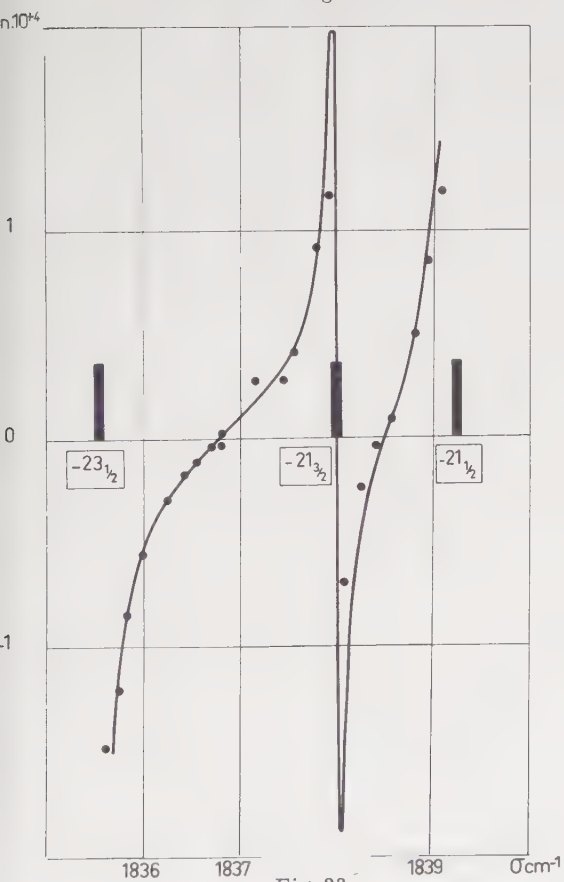


Fig. 23

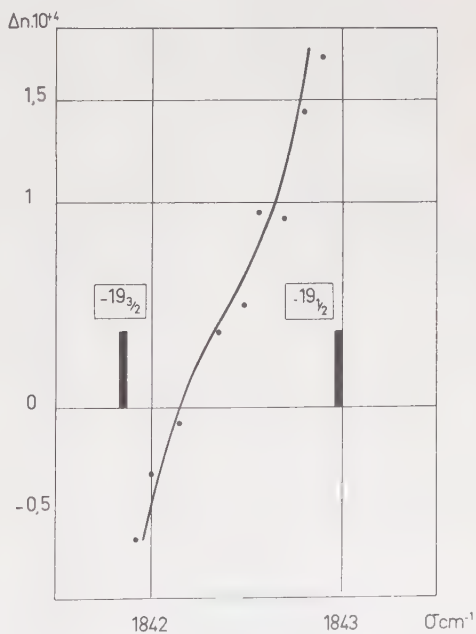


Fig. 25

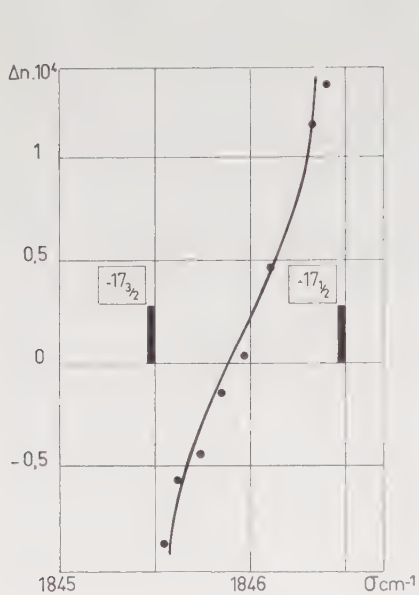


Fig. 26

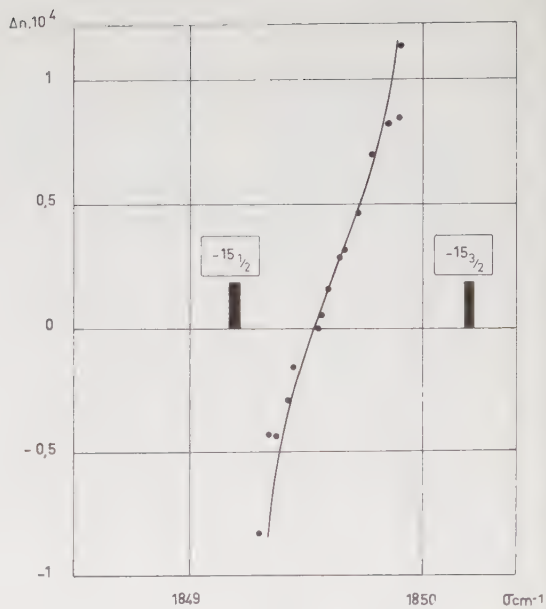


Fig. 28

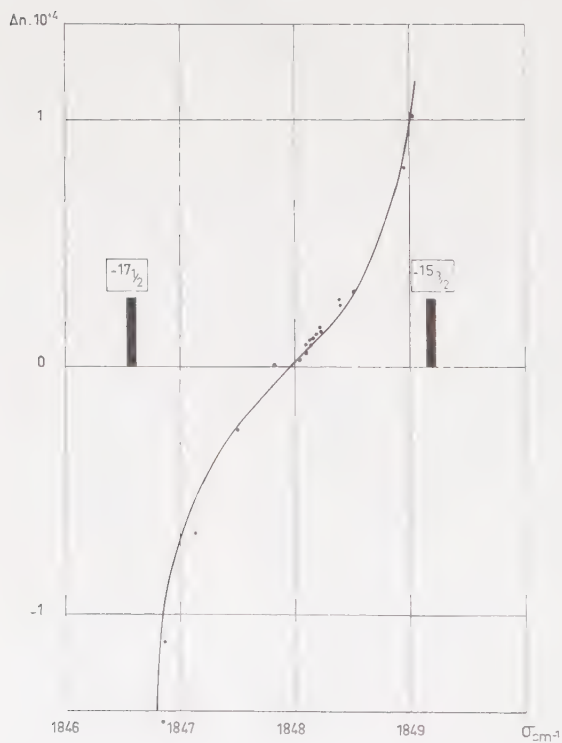


Fig. 27

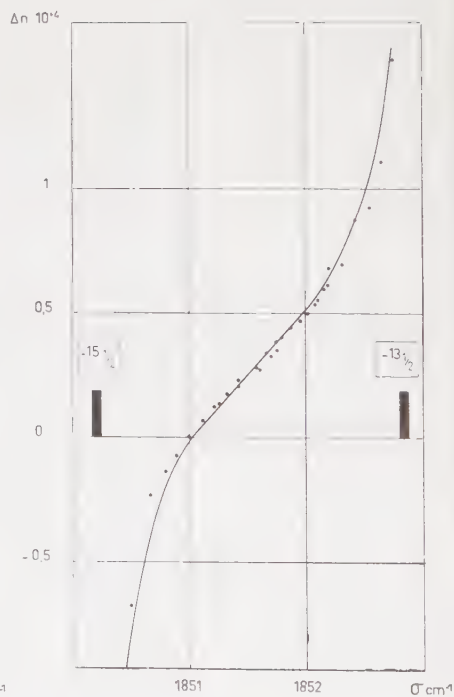


Fig. 29

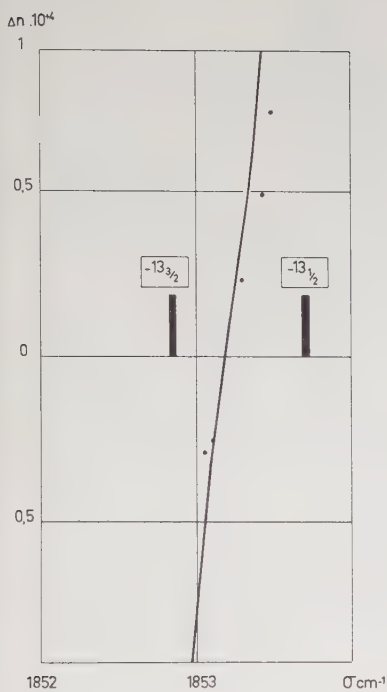


Fig. 30

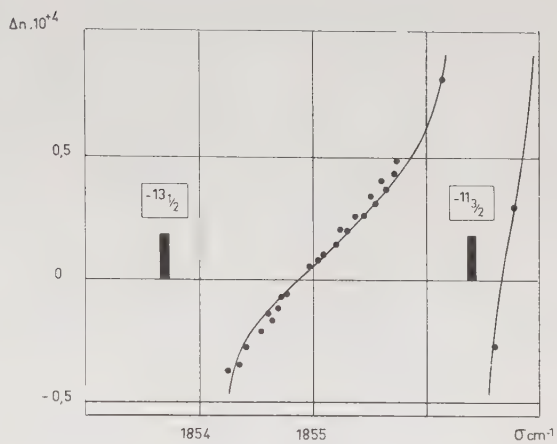


Fig. 31

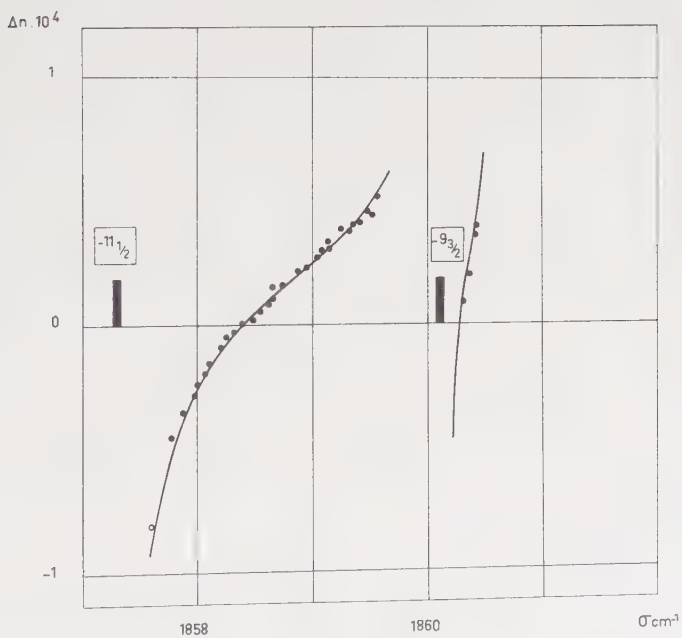


Fig. 32

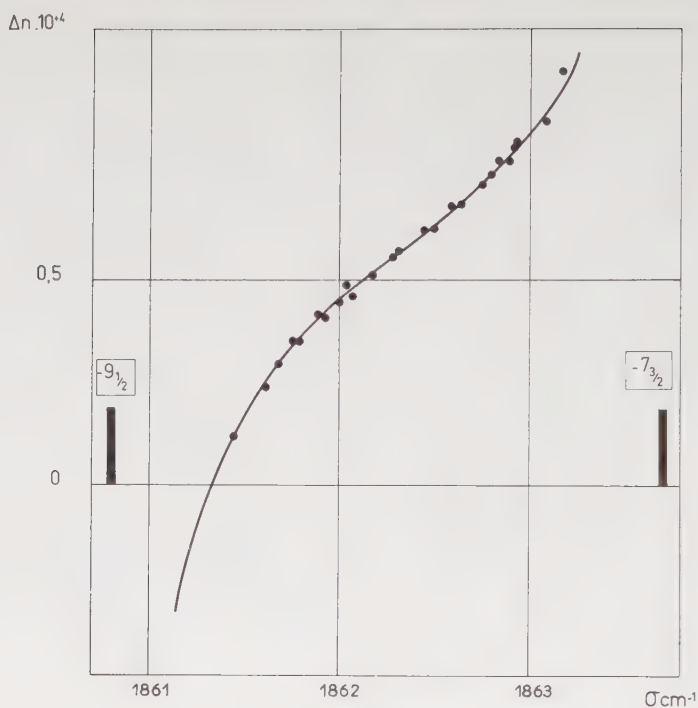


Fig. 33

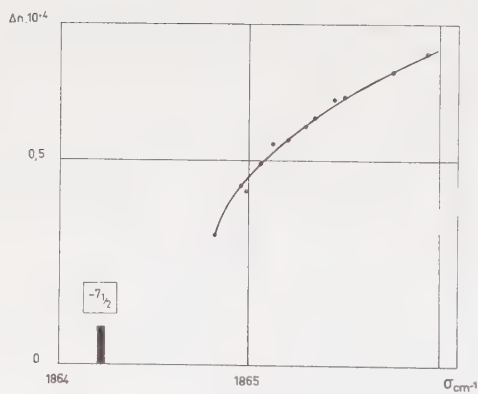


Fig. 34

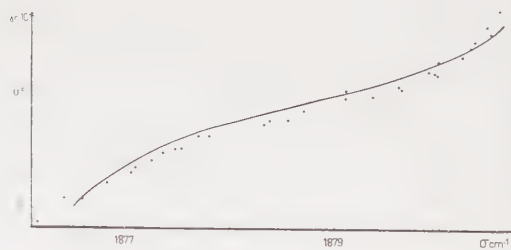


Fig. 35

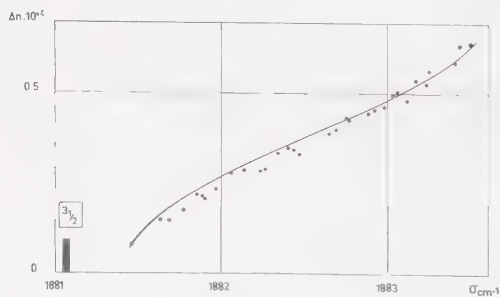


Fig. 36

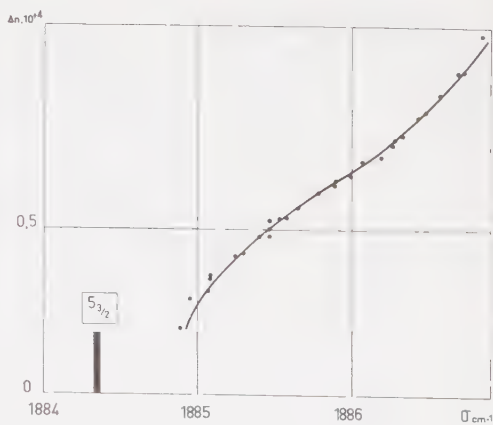


Fig. 37

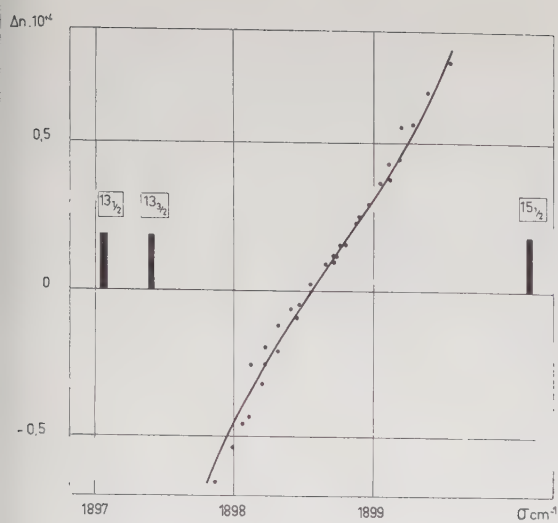


Fig. 39

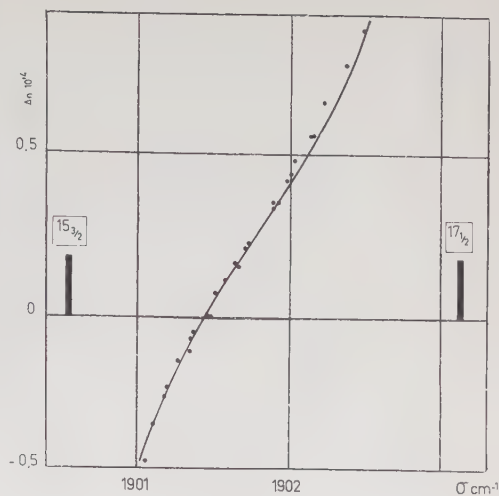


Fig. 40

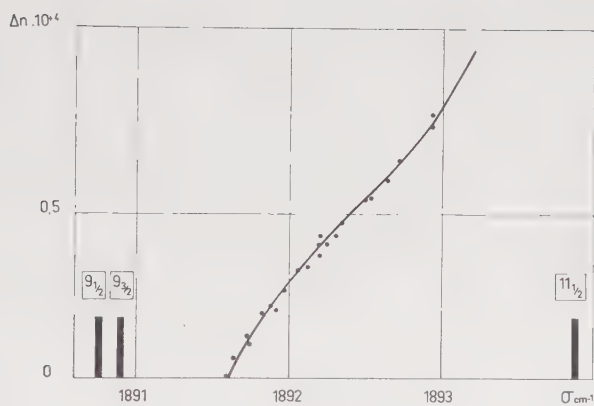


Fig. 38

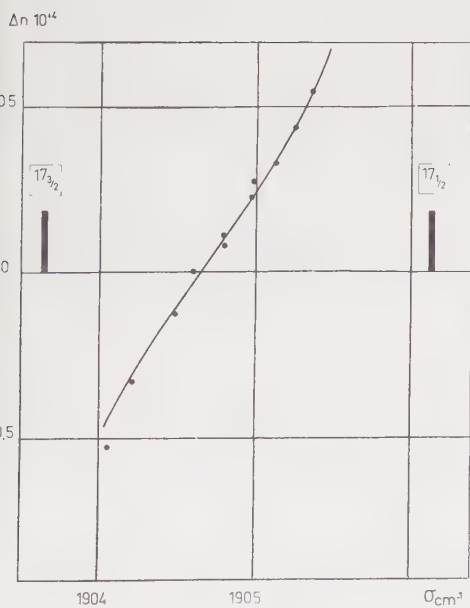


Fig. 41

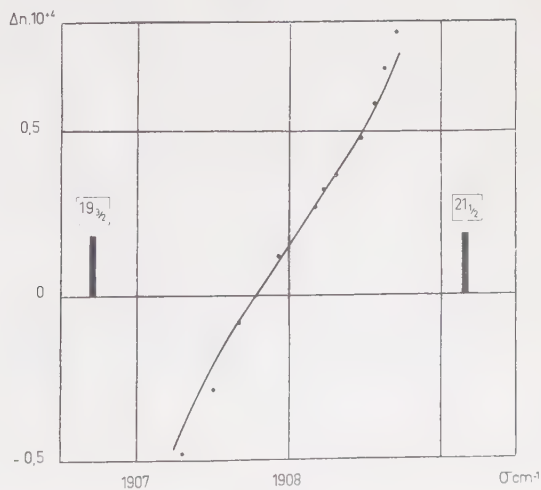


Fig. 42

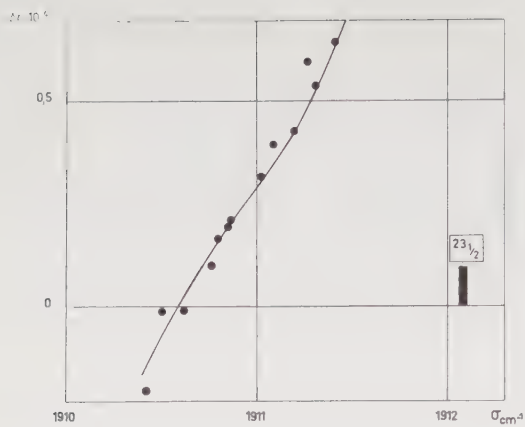


Fig. 43



Fig. 45

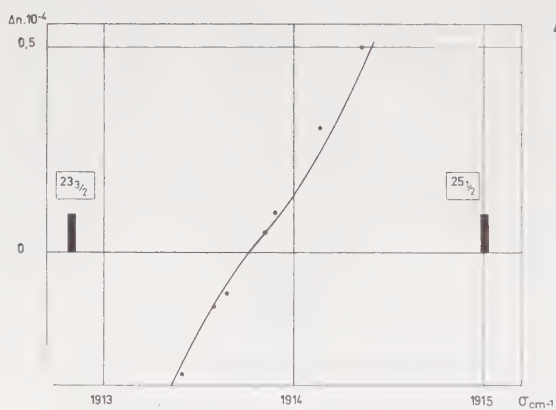


Fig. 44

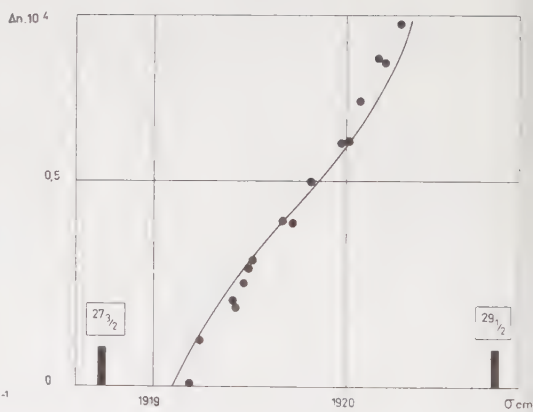


Fig. 46

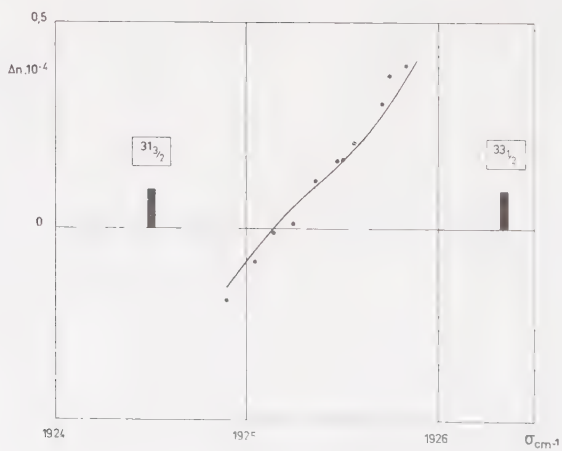


Fig. 47

IV - LARGEURS DES RAIES DE L'OXYDE NITRIQUE

Les mesures de largeurs de raies ont été effectuées par la méthode indiquée en IC2° : l'indice est déterminé par la méthode relative, consistant à faire tourner la compensatrice (voir IB1°a) et l'on obtient la largeur de raie par comparaison entre le profil de raie expérimental et les profils théoriques, obtenus en se donnant arbitrairement différentes valeurs de la largeur de raie. Nous rappelons que nous caractérisons chaque raie par le nombre $2m$ qui lui est attaché (voir tableau 3). Les raies ainsi notées $-37(3/2)$ et $-37(1/2)$ des figures (48) et (49) ont été étudiées avec une cuve de 2 cm, à la pression atmosphérique. On a tracé les courbes théoriques, compte tenu de la correction de la fonction d'appareil, pour une largeur de raie $\gamma = 0,10 \text{ cm}^{-1}$; en prenant $a = (R_0^1)^2 = 0,63.10^{-2} (\text{debye})^2$, on en déduit que le paramètre $A = 2lS/\pi\gamma$ vaut respectivement 4 et 8. Comme le pouvoir séparateur était de $0,15 \text{ cm}^{-1}$ on a $g = 2f/\gamma = 3$. On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est convenable, si bien que nous pouvons considérer que pour ces deux raies γ est très voisin de $0,10 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les raies correspondant à un nombre J plus faible, dont l'intensité S est plus grande, il a été nécessaire de travailler avec de plus petites cuves (2 et 5 mm) pour que le paramètre A garde une valeur raisonnable (voir chapitre I, paragraphe C2). D'autre part, nous avons travaillé sous une pression de 133 cm de mercure de façon à rendre la paramètre g plus petit ; dans ces conditions, avec un pouvoir séparateur de $0,17 \text{ cm}^{-1}$, le paramètre g vaut 2 si la raie a une largeur de $0,10 \text{ cm}^{-1}$ à la pression atmosphérique (c'est-à-dire de $0,17 \text{ cm}^{-1}$ dans les conditions expérimentales). Comme les raies de l'oxyde nitrique sont environ quatre fois plus fines que celles de l'acide chlorhydrique et que le pouvoir séparateur à $5,3\mu$ était moins bon qu'à $1,76\mu$, nos résultats sont nettement moins précis que ceux obtenus sur HCl. D'autre part, la longueur d'onde est plus grande ($5,3\mu$ au lieu de $1,7\mu$), aussi avons-nous une variation d'ordre d'interférence Δs moindre pour un même Δn conformément à la formule : $\lambda \Delta s \sim 2l \Delta n$. Sur les figures (50) à (59), on a porté les points expérimentaux obtenus à 297°K et pour une pression $p = 133 \text{ cm}$ de mercure ; elles sont repérées par les lettres A, B, et C selon que la largeur de raie, à la pression de 1330 torr, est prise égale à $0,17$, $0,21$ ou $0,25 \text{ cm}^{-1}$. La lettre D caractérise les deux courbes déterminées à la pression atmosphérique dont on a parlé au début de ce chapitre. Pour ces deux courbes, nous avons déjà dit qu'une largeur de $0,10 \text{ cm}^{-1}$ convenait bien ; pour les autres, notre précision n'est pas suffisante pour donner la variation de γ avec J ni pour distinguer les largeurs des raies de même nombre J relatives aux deux états $1/2$ et $3/2$. Mais on voit que les points

expérimentaux sont compatibles avec des largeurs de raies de l'ordre de 0,12 cm⁻¹ (largeur comptée à la pression atmosphérique).

Tableau 7

	T°K	p cm	γ cm ⁻¹	γ cm ⁻¹ à 1 atm
A	297	133	0,17	0,10
B	297	133	0,21	0,12
C	297	133	0,25	0,14
D	297	76	0,10	0,10

Les résultats obtenus par James (30) en spectrométrie d'absorption sous 3 atmosphères sont indiqués dans le tableau 8 ; il ne distingue pas les états 1/2 et 3/2. Meyer, Haeusler et Barchewitz (43) ont mesuré des largeurs de raies par spectrométrie d'absorption dans les première et deuxième bandes harmoniques ; ils ont trouvé des valeurs un peu plus élevées et décroissant légèrement quand J augmente, comme on le voit sur le tableau 9. Nos résultats seraient intermédiaires entre les leurs et ceux de James. De toute façon il n'y a pas de désaccord sur l'ordre de grandeur des largeurs de raies.

Nous avons voulu comparer ces résultats à ceux obtenus par application de la théorie d'Anderson (44 et 45) ; cette théorie explique la largeur de raie collisionnelle par un changement de phase de la radiation (cas adiabatique) et surtout par des transitions non radiatives (cas non adiabatique) dus au potentiel d'interaction intermoléculaire ; ceci diminue la durée de vie des niveaux ce qui revient à élargir les raies. L'application de la théorie consiste à déterminer les diamètres de collision b_{J_i, J_2} entre la molécule cible effectuant la transition radiative $(\Omega, v = 0, J_i) \longleftrightarrow (\Omega, v = 1, J_f)$ et les molécules perturbatrices : comme nous négligeons les états électroniques ou vibrationnels excités, ces molécules perturbatrices sont caractérisées par les nombres quantiques $\Omega', v = 0, J_2$. On s'est limité à $J_2 = 22,5$. Pour une molécule cible dans un état électronique donné ($\Omega = 1/2$ par exemple), on doit considérer que la largeur de raie est la somme de deux largeurs partielles : l'une due aux chocs avec les molécules perturbatrices de ce même état 1/2 ($\Omega' = 1/2$) et l'autre due aux chocs avec les molécules dans l'état 3/2 ($\Omega' = 3/2$). Chaque largeur partielle est donnée par la formule :

$$\gamma_{J_i} = \frac{\bar{v}}{c} \sum_{J_2} P_0(J_2) b_{J_i, J_2}^2$$

où $P_0(J_2)$ désigne la population du niveau $(\Omega', 0, J_2)$, c la vitesse de la lumière et $\bar{v}$ la vitesse moyenne des molécules donnée par la théorie cinétique des gaz :

$$\bar{v} = 2,5203.10^5 M^{-1/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{1/2} \text{ cm. sec}^{-1}$$

où M désigne la masse moléculaire réduite du système (molécule cible + molécule perturbatrice). γ_{J_i} est alors donnée en cm⁻¹.

Le calcul des diamètres de collision b_{J_i, J_2} est très compliqué aussi ne le donnerons-nous pas ici. Nous renvoyons le lecteur intéressé à notre annexe (non publiée) où, après un bref aperçu de la théorie d'Anderson, nous

donnons le détail des calculs, longs et fastidieux. Signalons toutefois que les diamètres de collision b_{j_i, j_2} ne sauraient être inférieurs à une certaine limite b_{min} qui est de l'ordre de grandeur du diamètre de collision de la théorie cinétique. On a pris $b_{min} = 3,50 \text{ \AA}$. Les valeurs retenues pour les constantes spectroscopiques sont $B_{01}^* = 1,672 \text{ cm}^{-1}$ et $B_{02}^* = 1,720 \text{ cm}^{-1}$. On a fait les calculs pour une température $T = 297^\circ\text{K}$ et une pression de 1 atmosphère. Tsao et Curnutte (46) ont développé la théorie d'Anderson et l'ont rendue applicable pour différents potentiels d'interaction entre la molécule cible et les molécules perturbatrices. Nous avons tenu compte des interactions suivantes : dipole - dipole électriques ; dipole - quadrupole électriques ; quadrupole - quadrupole électriques. On a admis que le dipole et le quadrupole étaient les mêmes dans les deux états $1/2$ et $3/2$. On a négligé les interactions magnétiques qui seraient susceptibles d'expliquer les différences de largeurs de raies entre les deux états $1/2$ et $3/2$: comme ces différences sont trop petites pour être mises en évidence expérimentalement d'une façon certaine et comme d'autre part la validité de la théorie d'Anderson n'est pas assurée, des calculs aussi raffinés n'auraient aucun intérêt pour le moment. Nous avons pris un moment dipolaire de 0,16 debye (34) ; Hill et Smith (47) donnent pour l'oxyde nitrique un moment quadrupolaire moléculaire $Q = 1,4 \cdot 10^{-26} \text{ u.e.s cm}^2$ obtenu en étudiant en microonde l'élargissement de raies de l'ammoniac par l'oxyde nitrique pris comme gaz étranger. Cette valeur est beaucoup trop petite pour rendre compte des largeurs de raies expérimentales ; d'ailleurs Benedict et Herman (48) qui ont déjà appliqué la théorie d'Anderson à plusieurs molécules diatomiques ont dû prendre pour l'oxyde de carbone $Q = 4,10^{-26} \text{ u.e.s cm}^2$ pour rendre compte des largeurs expérimentales, alors que Hill et Smith indiquaient $1,6 \cdot 10^{-26}$. Comme CO et NO ont des constantes spectroscopiques voisines, nous avons fait le calcul avec $Q = 4,10^{-26} \text{ u.e.s cm}^2$. Les résultats nous paraissent assez satisfaisants ; ils sont consignés dans le tableau 9. Nous avons fait les calculs sur un ordinateur UNIVAC 1107 en utilisant le langage Fortran 4 ; un ordinateur de cette puissance nous semble nécessaire à cause de la complexité des calculs (un ordinateur IBM 1620 serait en tout cas certainement trop faible). Pour vérifier notre programme, nous avons d'abord refait le calcul des largeurs de raies de l'acide fluorhydrique, déjà effectué par Benedict et Herman ; nous avons retrouvé leurs résultats ; nous avons alors modifié assez profondément ce programme en fonction de la situation particulière de NO sans pouvoir effectuer de test pour le nouveau programme obtenu. Néanmoins le résultat obtenu est vraisemblable et laisse donc penser qu'il n'y a pas d'erreur dans le programme.

Tableau 8

$ m + 1/2$	$\gamma/2 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ à 295°K
1	0,062
2	0,061
3	0,059
4	0,058
6	0,057
8	0,055
10	0,054
15	0,052
20	0,051

Tableau 9

2 m	1/2 γ cm ⁻¹ /atm à 296°K (43)				1/2 γ cm ⁻¹ /atm à 297°K calculé par nous	
	Première harmonique		Deuxième harmonique		Bande fondamentale	
	$\pi_{1/2}$	$\pi_{3/2}$	$\pi_{1/2}$	$\pi_{3/2}$	$\pi_{1/2}$	$\pi_{3/2}$
-3			0,093			
-5	0,065			0,089		
-7				0,080	0,080	0,083
-9		0,065	0,070	0,075		
-11		0,067	0,075		0,078	0,080
-13		0,070	0,077	0,075		
-15	0,075		0,078	0,077	0,076	0,077
-17				0,076		
-19	0,070			0,074	0,076	0,077
-21	0,071	0,068		0,073		
-23	0,070			0,070	0,074	0,074
-27	0,063				0,070	0,068
-29		0,059	0,064	0,066		
-31	0,057	0,055	0,060	0,062		
-33				0,056		
-35			0,053			
-37			0,048	0,045		

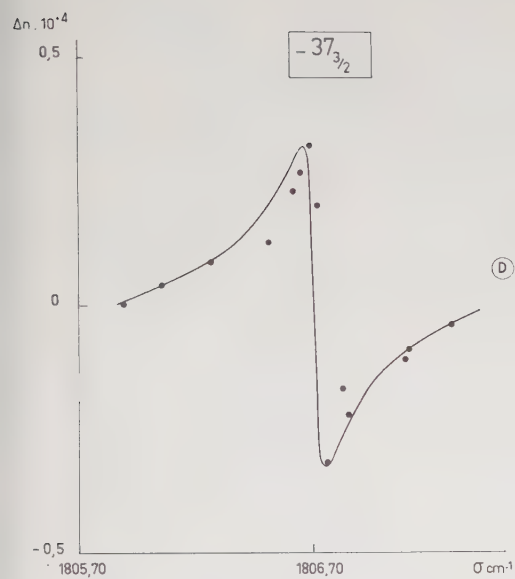


Fig. 48

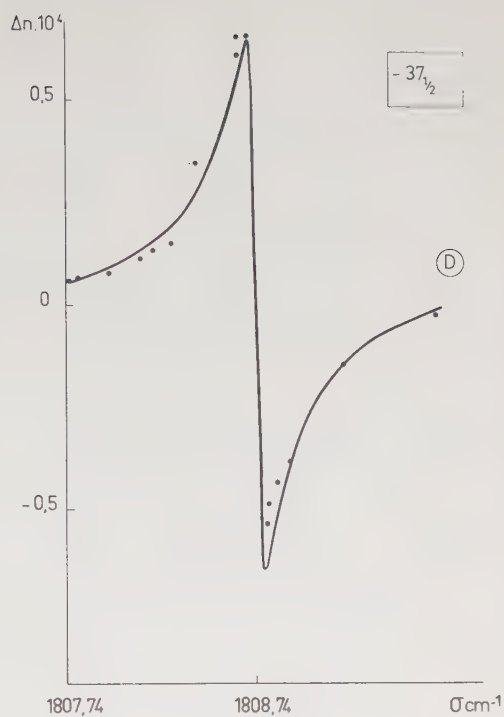


Fig. 49

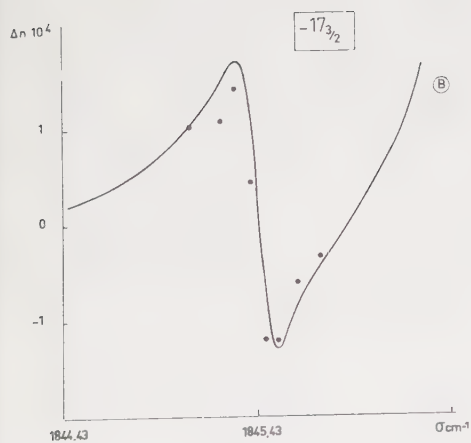


Fig. 50

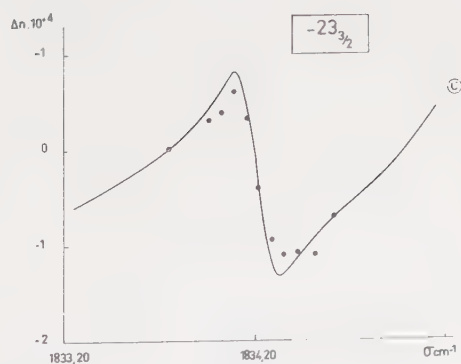


Fig. 51

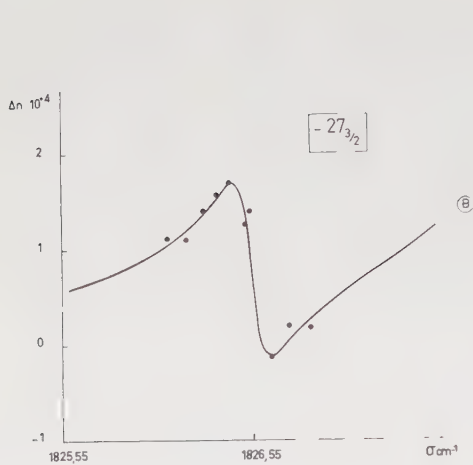


Fig. 52

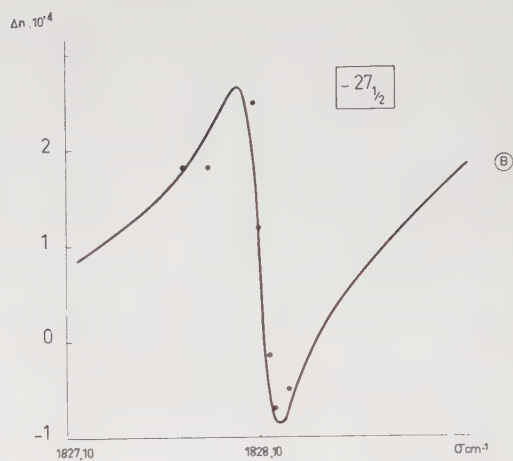


Fig. 53

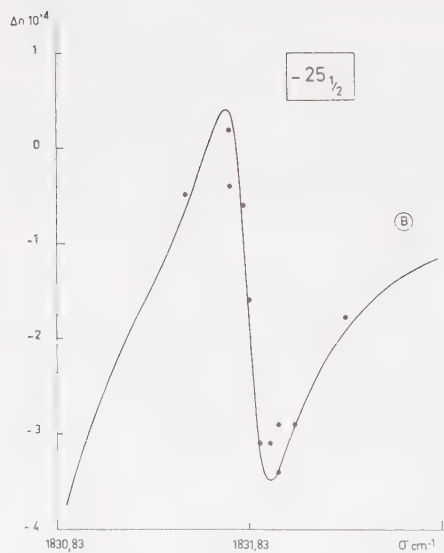


Fig. 54

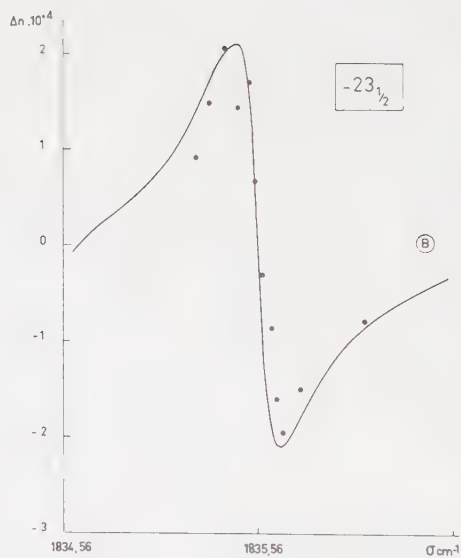


Fig. 55

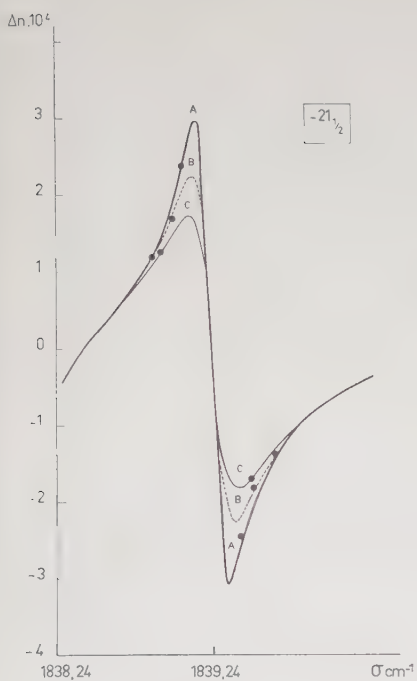


Fig. 56

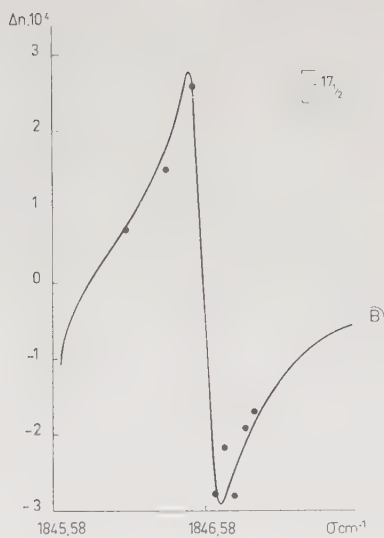


Fig. 57

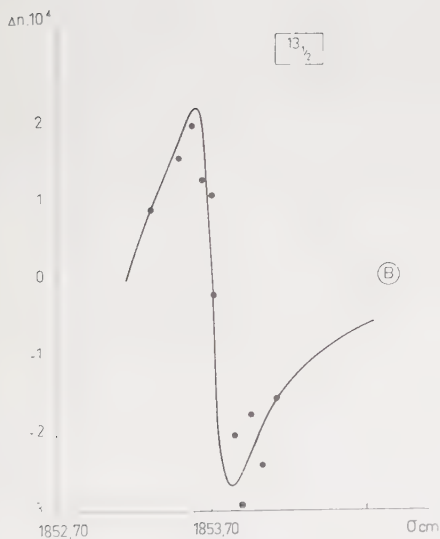


Fig. 58

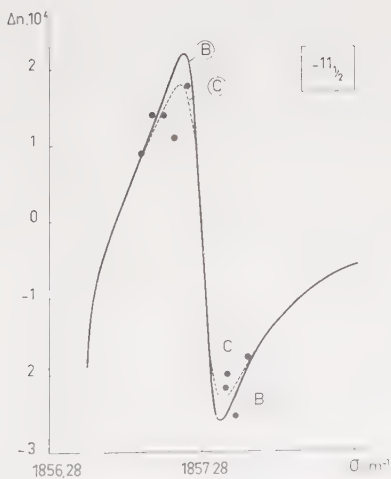


Fig. 59

CONCLUSION

Nous avons mesuré l'indice de réfraction au voisinage du doublet isotopique R2 de la première bande de vibration-rotation de l'acide chlorhydrique, et nous avons constaté une légère divergence entre la théorie et l'expérience. Nous avons ensuite étudié la dispersion dans l'ensemble de la bande fondamentale de l'oxyde nitrique, ce qui nous a permis de déterminer l'intensité intégrée de cette bande ($\alpha = 132 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ à 0°C), et la valeur absolue de la dérivée du moment dipolaire par rapport à la distance internucléaire ($M_1 = 2,30 \text{ debye/angström}$) ; nous pensons que cette dérivée est positive. Ces mesures de dispersion nous ont permis de déterminer l'ordre de grandeur des largeurs des raies de rotation, à savoir $0,12 \text{ cm}^{-1}$, résultat en accord avec ceux que donnent les mesures faites en spectrométrie d'absorption. Nous avons appliqué la théorie d'Anderson en nous limitant aux interactions dipolaires et quadrupolaires électriques ; avec un quadrupole moléculaire de $4.10^{-26} \text{ u.e.s cm}^2$, le calcul donne des largeurs de raies de l'ordre de $0,15 \text{ cm}^{-1}$; elles décroissent lentement quand J augmente, ce qui est assez satisfaisant.

La méthode de dispersion nous semble moins commode que les méthodes habituelles par absorption pour mesurer les largeurs de raies ; par contre la méthode semble bien adaptée aux mesures d'intensités. Il serait intéressant de faire une étude critique des différentes méthodes employées : dans le cas de l'oxyde nitrique en particulier, les mesures d'intensités sont différentes selon que les mesures ont été effectuées en basse ou en haute résolution.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. LEGAY - Thèse, Cahiers de physique 11,383 (1957) ; 12,8 (1958).
- (2) F. LEGAY - Rev. Optique 37,11 (1958).
- (3) ALAMICHEL, ASSOUS, LEGAY - Applied Optics 2,495 (1963).
- (4) CORNET, HAEUSLER et BARCHEWITZ - Compt. rend. 248, 3290 (1959).
HAEUSLER, CORNET, BARCHEWITZ - J. Phys. Rad. 21,809 (1960).
- (5) HAEUSLER - Thèse Paris (1965).
- (6) JN SHEARER et TA WIGGINS - J. Opt. Soc. Am. 45,133 (1955).
- (7) BARCHEWITZ et GAUTIER - Onde électrique n° 392, nov. 1959.
- (8) ASSOUS - Thèse 3° cycle Paris (1963).
- (9) BENEDICT, HERMAN, MOORE et SILVERMAN - Canadian Journal of Physics 34, 830 (1956).
- (10) JAFFE, KIMEL, HIRSCHFELD - Canadian Journal of Physics 40, 113 (1962).
- (11) VAN VLECK - Phys. Rev. 33, 467 (1929).
- (12) HILL et VAN VLECK - Phys. Rev. 32, 250 (1928).
- (13) L. DE KRONIG - Band spectra and molecular structure, Cambridge University press.
- (14) HERZBERG - Spectra of diatomic molecules, Mac Graw Hill.
- (15) LANDAU et LIFSHITZ - Course of theoretical physics, tome 3, Quantum mechanics, Pergamon Press 1958 (traduction anglaise de Sykes et Bell).
- (16) GILLETTE et EYSTERS - Phys. Rev. 56, 1113 (1939).
- (17) SHAW - J. chem. Phys. 24,2,399 (1956).
- (18) NICHOLS HAUSE NOBLE - J. chem. phys. 23,1 p. 57 (1955).
- (19) ARCAS, HAEUSLER, JOFFRIN, MEYER, NGUYEN VAN THANH et BARCHEWITZ - Journal de Physique, 25, 667 (1964).
- (20) MEYER, HAEUSLER, NGUYEN VAN THANH et BARCHEWITZ - Journal de Physique 25,337 (1964).
- (21) GERÖ, et SCHMIDT - Proc. Phys. Soc. (London) 60, 533 (1948).
- (22) SCHMID, KÖNIG et FARKAS - Z. Physik 64, 84 (1930).

- (23) BURUS et GORDY - Phys. Rev. 92,1437 (1953).
- (24) FAVERO, MIRRI et GORDY - Phys. Rev. 114,1534 (1959).
- (25) GALLAGHER, BEDARD et JOHNSON - Phys. Rev. 93,4 p. 729 (1954).
- (26) BERINGER et RAWSON - Phys. Rev. 86, 607 (1952).
- (27) TC JAMES et THIBAUT - J. chem. phys. 41,2806 (1964).
- (28) ROSENFELD - Théorie des électrons (ed. Hermann Paris 1951).
- (29) CUTHBERTSON - Phil. Trans. 213 A3-1913.
- (30) TC JAMES - J. Chem. Phys. 40,762 (1964).
- (31) HERMAN et RUBIN - Astrophys. Jl. 121, 533 (1955).
- (32) HERMAN ROTHERY et RUBIN - J. Mol. Spectroscopy 2,369 (1958).
- (33) HERMAN et WALLIS - J. Chem. Phys. 23,637 (1955).
- (34) TOWNES et SHALLOW - Microwave Spectroscopy (Mac Graw Hill).
- (35) MEYER et HAEUSLER (à paraître aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences).
- (36) OLMAN, MAC NELIS et HAUSE - J. Mol. Spectroscopy 14,62 (1964).
- (37) HAVENS - Thèse Université du Minnesota (1949).
- (38) PENNER et WEBER - J. Chem. Phys. 21,649 (1953).
- (39) VINCENT-GEISSE - Compte Rendu 239, 251 (1954).
- (40) CRAWFORD et DINSMORE - J. Chem. Phys. 18, 983, 1682 (1950).
- (41) SCHURIN et CLOUGH - J. Chem. Phys. 38, 1855 (1963).
- (42) BREEZE et FERRISO - J. Chem. Phys. 41, 3420 (1964).
- (43) MEYER, HAEUSLER et BARCHEWITZ (à paraître au Journal de Physique).
- (44) PW ANDERSON - Thèse Harvard 1949.
- (45) PW ANDERSON - Phys. Rev. 76,647 (1949).
- (46) TSAO et CURNUTTE - J. Q. S. R. T. 2, 41 (1962).
- (47) HILL et SMITH - Phys. Rev. 82, 451 L.
- (48) W.S. BENEDICT et R. HERMAN - J. Q. S. R. T. 3, 265 (1963).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	9
II - RAPPEL DE RESULTATS CONCERNANT LE SPECTRE DE L'OXY- DE NITRIQUE.....	27
III - DISPERSION DE L'OXYDE NITRIQUE.....	41
IV - LARGEURS DES RAIES DE L'OXYDE NITRIQUE.....	59
CONCLUSION.....	67
BIBLIOGRAPHIE.....	69

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"QUELQUES ASPECTS DE L'ADSORPTION PHYSIQUE"

Vu et approuvé :

Paris, le 10 Mai 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie

de Paris,

Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 208

1965

